MESSUNG DER MOLWÄRMEN AN BINÄREN FLÜSSIGKEITSGEMISCHEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
IRENE KLESPER
aus Fulda

Göttingen 1964

Messung der Molwärmen an binären Flüssigkeitsgemischen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Irene Klesper

aus Fulda

Göttingen 1964

R. INST.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

D 7

Referent : Prof.Dr. W. Jost

Korreferent: Prof.Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung: 15.5. 1964

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete Interesse, mit dem er sie begleitete.

Herrn Privatdozent Dr. H. G. Wagner und Herrn Dipl.-Phys. R. Brunken danke ich für kritische Durchsicht.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Reinigung der benutzten Substanzen	2
2.1 Benzol	2
2.2 n-Heptan	3
2.3 Cyclohexan	3
2.4 Äthanol	3
3. Messung der Molwärmen von Flüssigkeiten	5
3.1 Meßmethode	5
3.2 Beschreibung der Apparatur	6
3.21 Das Kalorimeter	6
3.22 Die Meßeinrichtungen	10
3.221 Der Heizkreis	10
3.222 Der Temperaturmeßkreis	13
3.223 Der Regelkreis der adiabatischen Heizung	16
3.3 Ausführung der Messungen	18
3.31 Impulsverfahren	20
3.32 Kontinuierliches Verfahren	22
3.4 Auswertung der Messungen	23
3.5 Meßgenauigkeit	27
3.6 Meßergebnisse und Diskussion der Meßergebnisse	32
3.61 System Äthanol-n-Heptan	32
3.62 System Äthanol-Cyclohexan	42

Seite

4. Dichtemessungen 53

4.1 Meßmethode 53
4.2 Meßgenauigkeit 55
4.3 Meßergebnisse 56

4.31 System Äthanol-n-Heptan 56
4.32 System Äthanol-Cyclohexan 57
4.321 Dichten 57
4.322 Ausdehnungskoeffizienten 59
4.323 Volumeneffekt 59

5. Zusammenfassung 61

6. Literaturverzeichnis 62

1. EINLEITUNG

Aus Messungen der Verdampfungsgleichgewichte binärer Systeme lassen sich alle interessierenden thermodynamischen Funktionen wie die molare zusätzliche Gibbssche Energie $\Delta\bar{G}^E$, die molare Zusatzentropie $\Delta\bar{S}^E$ und die molare Mischungsenthalpie $\Delta\bar{H}$ ermitteln, jedoch sind die aus der Temperaturabhängigkeit von $\Delta\bar{G}^E$ abgeleiteten Größen $\Delta\bar{S}^E$ und $\Delta\bar{H}$ mit einem relativ großen Fehler behaftet (z.B. 5 % bis 10 %). Wesentlich genauer ist die direkte kalorimetrische Messung der Mischungsenthalpie und ihres Temperaturkoeffizienten $c_p^E = \left(\frac{\partial \Delta\bar{H}}{\partial T}\right)_{p,x}$. Mit Hilfe der zusätzlichen Molwärmen c_p^E lassen sich die im allgemeinen bei niedrigerer Temperatur gemessenen Mischungsenthalpien in den Temperaturbereich der Siedegleichgewichte umrechnen. Man gewinnt dadurch eine wichtige Kontrolle von Verdampfungsgleichgewichten durch kalorimetrische Messungen.

Im folgenden wird ein adiabatisch arbeitendes Kalorimeter zur Messung der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten beschrieben.

Aufgabe dieser Arbeit war es, für die binären Nichtelektrolytsysteme Äthanol-n-Heptan und Äthanol-Cyclohexan, deren Verdampfungsgleichgewichte [1] und Mischungsenthalpien [2] bekannt waren, die zusätzlichen Molwärmen c_p^E zu messen und damit die thermodynamische Beschreibung dieser Systeme zu vervollständigen.

2. Reinigung der benutzten Substanzen

Voraussetzung für zuverlässige Messungen sind gut gereinigte Substanzen. Die Reinheit der verwendeten Substanzen ließ sich durch Vergleich von Brechungsindex und Dichte mit Standardwerten kontrollieren (Tabelle 1). Die Brechungsindizes wurden mit einem Abbé-Refraktometer, die Dichten pyknometrisch (nach H. Harms [3]) und H. Brandt [4]) bestimmt. Folgende Substanzen wurden verwendet:

2.1 Benzol

Das Ausgangsprodukt der Firma Bayer AG., Leverkusen, wurde nach zweimaligem Umkristallisieren in einer Destillationskolonne von etwa 100 theoretischen Böden feinfraktioniert. Bei einem anfänglichen Rücklaufverhältnis von 60:1 wurde der Brechungsindex etwa alle 20 cm^3 geprüft. Sobald sein Wert konstant blieb und die Übereinstimmung mit zuverlässigen Literaturwerten gut war, konnte für die Hauptfraktion ein Rücklaufverhältnis von 20:1 eingestellt werden. Auch während der Hauptfraktion wurde der Brechungsindex etwa alle 50 bis 100 cm^3 geprüft. Das Destillat wurde anschließend nochmals umkristallisiert, über Natrium aufbewahrt und zum Gebrauch abdestilliert. Die Bestimmung des Reinheitsgrades durch thermische Analyse nach F. D. Rossini [5) 6)] und W. M. Smit [7)] ergaben übereinstimmend eine Verunreinigung von 0,0001 im Gewichtsbruch, wenn man Wasser als Hauptverunreinigung annimmt.

2.2 n-Heptan

Die gut vorgereinigte Substanz der Firma Ruhrchemie AG., Oberhausen-Holten, wurde in einer Kolonne von etwa 100 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis zunächst von 50:1 und während der Hauptfraktion von 20:1 feinfraktioniert, über Natrium getrocknet und für die Messungen abdestilliert.

2.3 Cyclohexan

Beim Cyclohexan, das von der Firma E. Merck AG., Darmstadt, bezogen wurde, führten Umkristallisieren, Feinfraktionierung in einer Destillationskolonne von etwa 80 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis anfangs von 60:1 und während der Hauptfraktion von 20:1, nochmaliges Umkristallisieren und Trocknen über Natrium zum gewünschten Reinheitsgrad. Für die Messung wurde die Substanz abdestilliert. Die Schmelzanalyse nach F.D. Rossini ergab eine maximale Verunreinigung von 0,0002 im Molenbruch.

2.4 Äthanol

Absoluter Alkohol p.a. der Firma E. Merck AG., Darmstadt, wurde zur Entfernung organischer Verunreinigungen in einer Destillationskolonne von ca. 100 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis anfangs von 40:1 und dann von 20:1 feinfraktioniert. Zur Entwässerung [8] wurde das Produkt ungefähr 12 Stunden mit Kalziumoxyd unter Rückfluß gekocht und abdestilliert. Nochmaliges

Erhitzen über einigen Kalziumspänen bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung und Abdestillieren in trokkener Stickstoffatmosphäre ergaben wasserfreien Alkohol.

In der folgenden Tabelle sind Brechungsindizes und Dichten der gereinigten Substanzen angegeben und zum Vergleich entsprechende Daten aus der Literatur beigefügt.

Tabelle 1

Substanz	n_D^{20} gef. Wert	n_D^{20} Lit. Wert	ϱ_{20} (g/cm³) gef. Wert	ϱ_{20} (g/cm³) Lit. Wert
Benzol	1,5011	1,50112[6] 1,50110[9]	0,87896	0,87899[6] 0,87901[9]
n-Heptan	1,3876	1,38764[6] 1,38764[9] 1,38764[10]	0,68371	0,68374[6] 13 0,68365[9] 0,68366[10] 0,68370[14]
Cyclo-hexan	1,4263	1,42623[6] 1,42623[9]	0,77853	0,77853[6] 0,77851[9]
Äthanol	1,3614	1,36139[11] 1,36140[12]	0,78932	0,789313[15] 0,78932 [16] 0,78932 [17]

3. Messung der Molwärmen von Flüssigkeiten

3.1 Meßmethode

Zur Bestimmung der spezifischen Wärmen als Funktion der Temperatur empfiehlt sich ein adiabatisch arbeitendes Kalorimeter [18]. Durch gleichmäßiges Aufheizen von Kalorimeter und adiabatischem Mantel läßt sich mit einer solchen Anordnung in verhältnismäßig kurzer Zeit ein größerer Temperaturbereich durchmessen. Wärmeaustausch mit der Umgebung wird weitgehend ausgeschaltet, da Kalorimeter und Mantel während des Meßvorgangs stets auf der gleichen Temperatur gehalten werden.

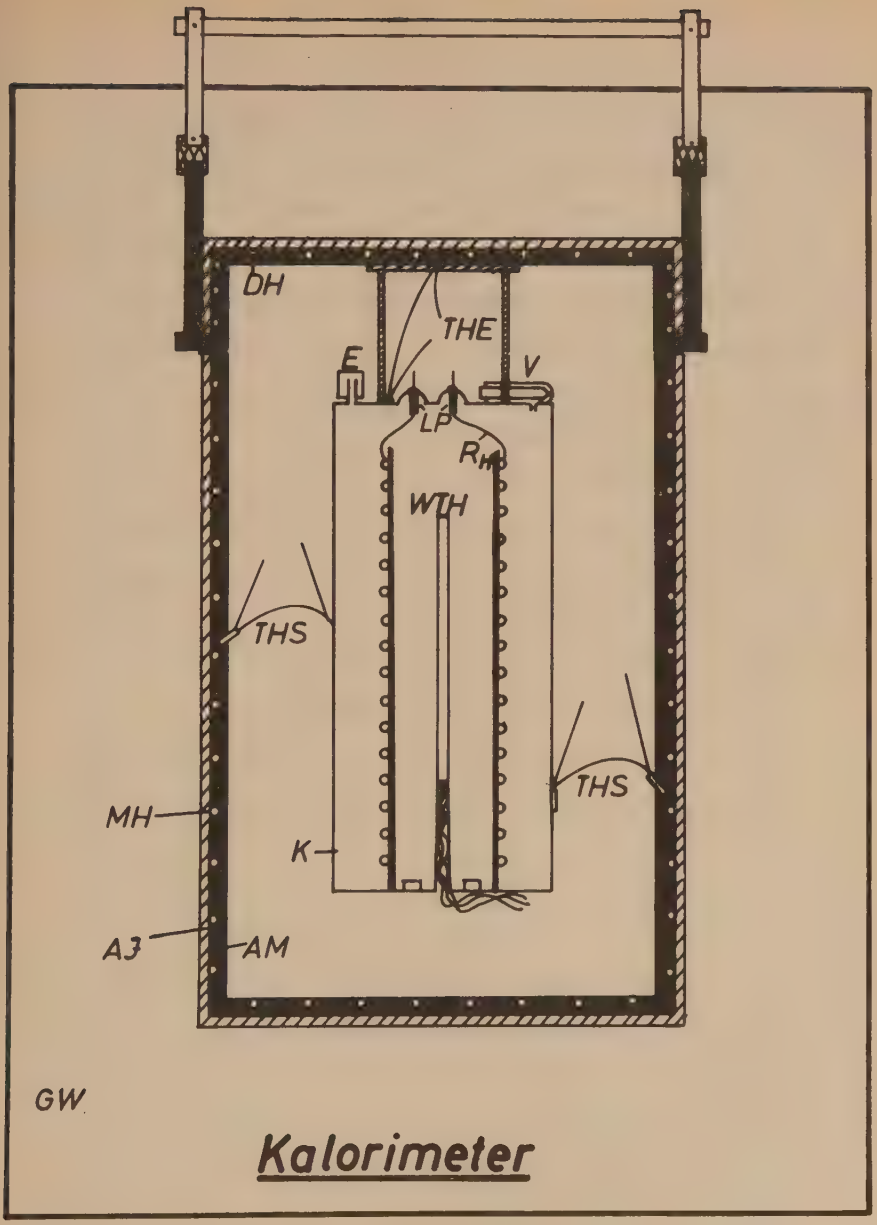
Bei der adiabatischen Methode unterscheidet man zwei Arbeitsweisen; bei der einen wird die elektrische Energie kontinuierlich (bei möglichst konstanter Heizleistung), bei der anderen impulsweise zugeführt. Beide Methoden haben ihre Vor- und Nachteile. Mit dem kontinuierlichen Verfahren läßt sich bei fortlaufender, gleichmäßiger Temperaturerhöhung vollkommene Adiabasie leichter verwirklichen als beim diskontinuierlichen Verfahren, bei dem es wegen der plötzlich einsetzenden Heizimpulse oft Schwierigkeiten bereitet, den Mantel gut nachzuregeln. Von Vorteil bei der diskontinuierlichen Methode ist dagegen, daß nach jedem Heizimpuls vollständiger Temperaturausgleich abgewartet wird, während bei kontinuierlicher Energiezufuhr im Innern des Kalorimetergefäßes stets Temperaturgradienten herrschen. Diese können jedoch durch geeignete Kalorimeterkonstruktion (Auslegen des Kalorimeterinnern mit dünnen Kupferblechen) und sehr

langsames Aufheizen so klein gehalten werden, daß ein hierdurch bedingter Fehler bei experimenteller Eichung des Kalorimeters (Bestimmung der Leerkapazität) eliminiert wird. Eichung und eigentliche Messung sind dabei unter gleichen Versuchsbedingungen vorzunehmen.
Im Verlaufe dieser Arbeit wurden beide Methoden angewandt. Die Ergebnisse stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit gut überein.

3.2 Beschreibung der Apparatur

3.21 Das Kalorimeter

Bei der Kalorimetrie von Flüssigkeiten ist besonders die gegenüber Metallen schlechte Wärmeleitung zu beachten. Man muß unter Ausnutzung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen für schnellen und gleichmäßigen Temperaturausgleich sorgen.
Abbildung 1 zeigt einen Schnitt durch das adiabatische Kalorimeter. Es besteht aus dem eigentlichen Meßgefäß K zur Aufnahme der Versuchssubstanz und dem adiabatischen Mantel AM. Von außen wird das Ganze durch Isoliermaterial AI thermisch gegen die Umgebung geschützt. Kalorimetergefäß und adiabatischer Mantel wurden in einer früheren Apparatur schon von U. Onken [19] benutzt und konnten nach mehreren Änderungen verwendet werden.
Das Kalorimetergefäß K ist ein zylindrisches Kupfergefäß; es hat 91 mm Höhe, 38,4 mm Innendurchmesser und ein Volumen von 95,89 cm^3; die Wandstärke beträgt 0,8 mm, die Stärke des Bodens und Deckels 1 mm. Die Einzelteile



Kalorimeter

AJ = äußere Isolierung
AM = adiabatischer Mantel
DH = Deckelheizung
E = Einfüllöffnung
GW = Glaswolle
K = Kalorimetergefäß
LP = Lötglasperlen
MH = Mantelheizung
R_H = Kalorimeterheizung
THE = Thermoelement
THS = Thermosäule
V = Ventil
WTH = Widerstands-thermometer

Abb. 1

des Gefäßes sind mit Hartlot vakuumdicht zusammengelötet. Da beim Heizen die Wärmeabgabe möglichst schnell erfolgen soll, ist die Heizvorrichtung vollständig aus Metall und mit großer Oberfläche angefertigt. Auf ein im Innern des Kalorimetergefäßes befindliches Kupferrohr von 20 mm Innendurchmesser und 0,5 mm Wandstärke ist der Heizdraht R_H bifilar aufgewickelt und nach außen durch ein dünnes Kupferblech geschützt. Als Heizdraht dient ein 0,15 mm starker Manganindraht mit einem Widerstand von ca. 29,3 Ohm (24 Ohm/m). Er ist mit Bakelitlack elektrisch isoliert und mit Glaswolle umsponnen. An die Heizwicklung wurden 0,3 mm starke Zuleitungen aus Kupfer hart angelötet. Sie führen durch zwei Lötglasperlen LP vakuumdicht nach außen.

In der Mitte des Kalorimeterbodens ist eine dünne Kupferhülse von ungefähr 1,5 mm Innendurchmesser eingelassen. In ihr befindet sich zur Temperaturmessung ein Platin-Widerstandsthermometer WTH (Firma Heraeus, Hanau, Form Herawit 1). Die bifilare Platinwicklung liegt in Keramikmasse eingebettet. Das Thermometer ist 50 mm lang, hat einen Durchmesser von 1,5 mm und einen Widerstand von 100 Ohm bei 0 °C. Da für guten Wärmeübergang zum Thermometer zu sorgen ist, wurde die Kupferhülse sehr dünnwandig gehalten und genau dem Durchmesser des Thermometers angepaßt. Die Widerstandsmessung erfolgt mit einer Präzisions-Wheatstone-Meßbrücke in der Dreileiterschaltung [20]. Deshalb wurde an das eine Ende der Thermometerwicklung ein, an

das andere Ende zwei gleich lange 0,3 mm starke Zuleitungen aus Silber im Kohlenbogen (reiner Graphit) angeschweißt. Gasflamme und Spektralkohle sind beim Schweißen zu vermeiden, da Gaseinschlüsse die Reproduzierbarkeit des Widerstandes beeinflussen. Die Schweißstellen sind zur Vermeidung von Thermospannungen dicht nebeneinander bei gleicher Temperatur angeordnet. Die Zuführungsdrähte verlaufen, bevor sie nach außen zur Meßvorrichtung führen, elektrisch isoliert in einer Windung um das Kalorimetergefäß K und in einer weiteren Windung entlang der Innenwand des adiabatischen Mantels. Auf diese Weise sollen Wärmeverluste durch Leitung vermieden werden. Die um das Kalorimetergefäß gelegte Windung ist an einer Stelle mit Araldit lack festgekittet, damit das Widerstandsthermometer vor mechanischer Beanspruchung geschützt ist und konstante Leerkapazität des Meßgefäßes gewährleistet ist.

Für beschleunigten und gleichmäßigen Temperaturausgleich im Kalorimetergefäß sorgen 0,1 mm starke Kupferbleche, die im Innern radial angeordnet sind. Die Konvektion innerhalb der Flüssigkeit wird dadurch nicht behindert. Zwischen Thermometerfühler und Heizungsrohr befinden sich 6, zwischen Heizungsrohr und Kalorimeterwand 15 solcher Bleche. Somit ist keine Stelle der Flüssigkeit mehr als 3,5 mm von dem gut wärmeleitenden Kupfer entfernt. Heizungsrohr und Kupferbleche sind oben und unten etwas ausgespart, damit sich beim Füllen der Flüssigkeitsspiegel gleichmäßig im Gefäß einstellen kann.

Die Einfüllöffnung E befindet sich auf dem Kalorimeterdeckel. Sie wird mit einer Perbunanscheibe abgedichtet und mit einer Überwurfmutter verschlossen. Außerdem ist auf dem Deckel ein Ventil V mit Gewinde angebracht, über das sich das Kalorimetergefäß zum Einregulieren des Druckes an ein Manometer anschließen läßt.

Die Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und adiabatischem Mantel wird mit einer dreifachen Thermosäule THS von 20 Ohm und einem Thermoelement THE von 5 Ohm aus Kupfer und Konstantan geregelt. Die Temperatur zwischen Kalorimeteroberseite und Deckel des adiabatischen Mantels wird dabei durch das Thermoelement gesondert geregelt. Die Thermoelemente wurden aus 0,1 mm starkem Thermodraht hergestellt. Die Verbindungsstellen Kupfer-Konstantan sind hart verlötet und stecken durch dünnwandige Keramikröhrchen (Degussit Al 23) elektrisch isoliert und mit Araldit lack festgekittet in kleinen Metallhülsen, die wechselweise so über die Außenwand des Kalorimetergefäßes K und die Innenwand des adiabatischen Mantels AM verteilt sind, daß sich eine gute Mittelung der Temperatur erwarten läßt. Ähnlich wie beim Widerstandsthermometer sind auch hier die elektrischen Zuleitungen in guten thermischen Kontakt mit dem adiabatischen Mantel gebracht, bevor sie nach außen zur Meßvorrichtung führen.

An drei dünnen, schlecht wärmeleitenden Pertinaxstäbchen von 25 mm Länge wird das Kalorimetergefäß am Dek-

kel des adiabatischen Mantels aufgehängt. Der adiabatische Mantel ist ein zylindrisches Gefäß aus Silumin mit einer Wandstärke von 3 mm, einer Innenhöhe von 137 mm und einem Innendurchmesser von 78 mm. Den Dekkel des adiabatischen Mantels kann man durch Lösen von 8 Flanschmuttern abnehmen. Die beiden Teile sind mit getrennten Heizwicklungen versehen, die elektrisch isoliert von außen in die Wandungen eingelassen und in schraubenförmigen Windungen gut über die ganzen Mantelflächen verteilt sind. Die Deckelheizung DH (0,15 mm starker Konstantan-Draht) hat einen Widerstand von 15,6 Ohm, die Heizung des Mantels MH (0,3 mm starker Konstantan-Draht) einen Widerstand von 47,0 Ohm. Nach außen wird der adiabatische Mantel durch eine Asbestschicht thermisch isoliert, außerdem befindet sich das Ganze in einem Behälter mit Glaswolle.

3.22 Die Meßeinrichtungen

Zur Ermittlung der spezifischen Wärmen führt man der Untersuchungssubstanz auf elektrischem Wege eine bekannte Wärmemenge zu und mißt die damit verbundene Temperaturerhöhung. Diese Meßmethode erfordert die im folgenden beschriebenen Meßeinrichtungen.

3.221 Der Heizkreis

Die dem Kalorimetergefäß zugeführte Joulesche Wärme wird aus dem konstanten Heizstrom I, dem mit der Temperatur schwach veränderlichen Heizwiderstand R_H und der Heiz-

zeit $\Delta\tau$ bestimmt (Abb. 2b). Den Heizstrom liefert eine Akkumulatorenbatterie von 20 Volt. Er wird über die Regelwiderstände R_1, R_2, R_3 eingestellt und potentiometrisch über den Spannungsabfall an einem 1 Ohm-Normalwiderstand R_N gemessen und kontrolliert, wobei der Normalwiderstand R_N (Firma Hartmann & Braun; Genauigkeit $\pm$ 0,00005 Ohm) mit der Kalorimeterheizung R_H in Reihe liegt. Das für die Kompensationsschaltung benötigte Normalelement NE wurde selbst hergestellt [21] und in einem Präzisionskompensator (Firma Wolff, Berlin) mit einem Standardelement der P.T.B. (angegebene Genauigkeit $\pm$ 1 · 10^{-4} Volt) verglichen. Die beiden Kompensationswiderstände R_6 und R_7 sind Teile eines Stöpsel-Feinmeßwiderstands-Kastens (Firma Gebr. Ruhstrat, angegebene Genauigkeit $\pm$ 2 · 10^{-4}). Davon beträgt R_6 100 Ohm und dient zur Kontrolle des Kompensationsstroms. R_7 variiert zwischen 20 und 22 Ohm je nach der Heizstromstärke, die bei einheitlicher Aufheizgeschwindigkeit einzustellen ist. Parallel zur Kalorimeterheizung R_H und zum Normalwiderstand R_N liegen zwei Widerstände R_4 und R_5. Sie bilden zusammen mit R_H und R_N eine Wheatstonesche-Brückenschaltung, in der während der Messung der Heizwiderstand R_H bzw. seine Temperaturabhängigkeit bestimmt werden kann. Der Widerstand R_4 ist ein Stöpsel-Feinmeßwiderstands-Kasten (Firma Gebr. Ruhstrat, angegebene Genauigkeit $\pm$ 2 · 10^{-4}), R_5 ist ein Widerstandsnormal (Firma Gebr. Ruhstrat), dessen Wert R_5 = 10,0134 abs. Ohm $\pm$ 2 · 10^{-4} in einem Präzisionskompensator ermittelt wurde. Als Null-

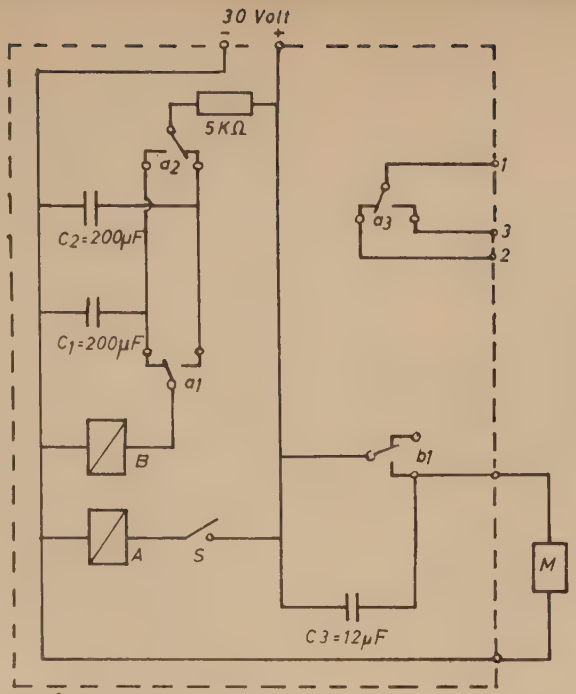


Abb.2a

A,B = Relais

a_1, a_2, a_3 = Kontakte am Relais A

b_1 = Kontakt am Relais B

M = Magnet der Stoppuhr

S = Schalter

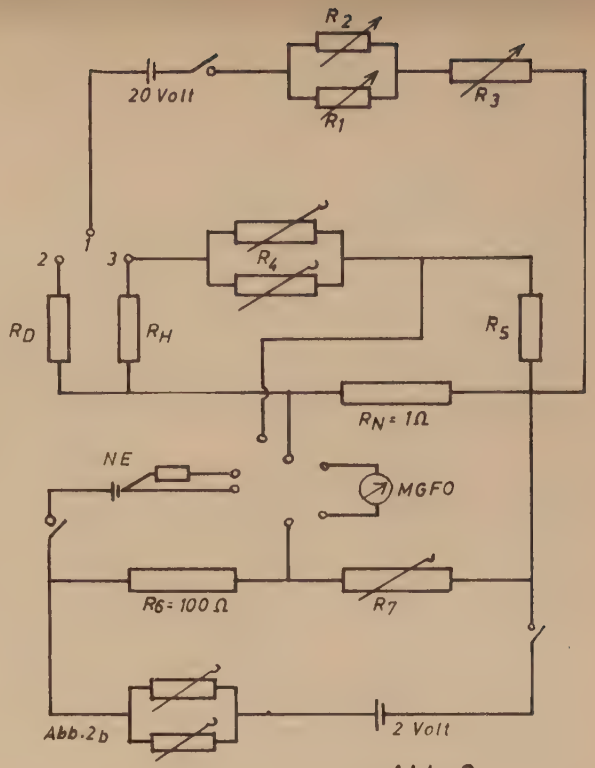


Abb.2b

Abb. 2

Heizeinrichtung

instrument dient ein Multiflexgalvanometer (Dr. B. Lange, Typ MGFO, Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-8}$ A/mm, Innenwiderstand 15 Ohm, aperiodischer Grenzwiderstand ca. 50 Ohm), das über einen thermokraftfreien Umschalter sowohl im Kompensationskreis als auch in der Brücke benutzt werden kann.

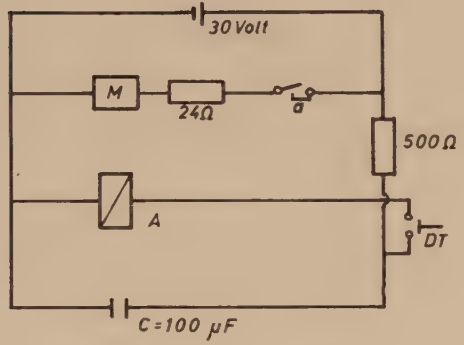
Der Heizwiderstand des Kalorimeters ändert sich nur wenig mit der Temperatur, wie die folgende Tabelle erkennen läßt:

Tabelle 2

t °C	R_H (abs.Ohm)	
21,7	29,327	
29,5	29,321	
39,8	29,312	± 0,001 abs. Ohm
50,2	29,303	
60,7	29,294	
70,1	29,285	

Vor Beginn der Messung läßt man den Heizstrom zur Stabilisierung durch einen Widerstand R_D fließen, der etwa so groß wie R_H ist. Die Heizdauer registriert eine Stoppuhr mit 0,01-sec-Teilung, deren Genauigkeit ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$) mit einer Quarzuhr überprüft wurde. Eine elektrische Vorrichtung (Abb. 2a) steuert beim Impulsverfahren Stoppuhr und Kalorimeterheizung gleichzeitig. Beim kontinuierlichen Verfahren muß die Stoppuhr unab-

hängig vom Heizstrom geschaltet werden (Abb. 2c).

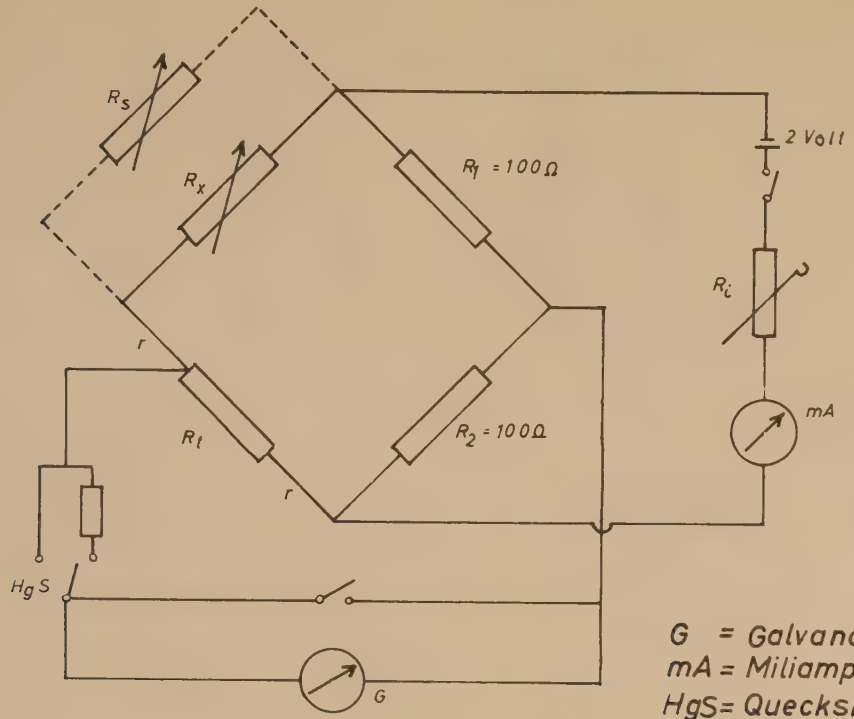


A = Relais
a = Kontakt am Relais A
DT = Drucktaste
M = Magnet der Stoppuhr

Schaltvorrichtung für die Stoppuhr
Abb. 2c

3.222 Der Temperaturmeßkreis

Die Temperaturmessung, auf deren Genauigkeit es sehr ankommt, erfolgt mit dem bereits beschriebenen Platin-Widerstandsthermometer. Es liegt in Dreileiterschaltung (Abb. 3) an einer Präzisions-Wheatstone-Meßbrücke (Firma Wolff, Berlin). Der Widerstand der Zuführungsdrähte geht bei dieser Meßmethode nicht in das Ergebnis ein.



G = Galvanometer
mA = Miliampèremeter
HgS = Quecksilberschalter

Temperaturmeßkreis

Abb. 3

Falls die mit der kleinsten Brückendekade mögliche Einregulierung des Widerstandes nicht ausreicht (bei der Eichung des Thermometers und beim Impulsverfahren), wird der Stöpsel-Feinmeßwiderstands-Kasten R_s (Firma Gebr. Ruhstrat) dem Brückenwiderstand R_x parallel gelegt. Als Nullinstrument dient ein Zernike-Galvanometer (Kipp & Zonen, Type Zb, Innenwiderstand 30 Ohm, aperiodischer Grenzwiderstand 1-200 Ohm, Stromempfindlichkeit $4{,}1 - 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ Am/mm, Spannungsempfindlichkeit $0{,}12 - 0{,}35 \cdot 10^{-6}$ Vm/mm, Schwingungsdauer 3 sec), das über einen thermokraftfreien Quecksilberschalter HgS in den Diagonalzweig der Brücke gelegt wird. Für einheitliche Temperatur des Schalters sorgt ein Paraffinölbad. Die Zuleitungsdrähte zum Galvanometer wurden abgeschirmt und miteinander verdrillt, um eventuelle elektrische und magnetische Störfelder fernzuhalten. Die Ablesung der Galvanometerskala erfolgt mit einem Fernrohr. In Verbindung mit einem 6 m langen Lichtweg erreicht man eine Empfindlichkeit von $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Ohm bzw. $4 \cdot 10^{-4}$ °C pro mm Skalenlänge. Der Brückenstrom aus einem 2 Volt-Akkumulator wird über einen Stöpselwiderstand R_i einreguliert und an einem Präzisions-Milliampèremeter (Firma Hartmann & Braun) abgelesen. Vorversuche zeigten, daß bei einem Brückenstrom von 1 mA noch kein Erwärmungsfehler im Thermometer zu befürchten ist. Zur Kontrolle etwaiger Thermospannungen schaltet man die Stromquelle ab und prüft bei geschlossenem Galvanometerkreis den Nullpunkt des Galvanometers [22].

Den Zusammenhang zwischen Temperatur und Widerstand gibt für den in Frage kommenden Temperaturbereich die Callendarsche Interpolationsformel [20]

$$R_t = R_o (1 + At + Bt^2)$$

Die Konstanten R_o, A und B sind durch Eichung zu bestimmen. Für die Eichmessung wurde das Kalorimeter mit dem eingebauten Widerstandsthermometer in ein wasserdicht verschließbares Messinggefäß gebracht, dessen Volumen möglichst klein gehalten war. Bei unnötig großem Totvolumen beeinflußt Kondensation des Wassers aus der Luft die Reproduzierbarkeit des Widerstandes. Durch eine schmale, 14 mm lange Hülse am Deckel des Eichgefäßes wurden die Zuleitungsdrähte des Thermometers nach außen zur Meßvorrichtung geführt. Als Eichpunkte dienten der Eispunkt und zwei Wasserbadtemperaturen, die mit einem von der P.T.B. geeichten Platin-Widerstandsthermometer (amtliches Zeichen 47 PTB 58, angegebene Unsicherheit $\pm$ 0,01 °C) bestimmt wurden. Den Eispunkt reproduziert man unter ständigem Rühren durch ein Eisbad aus destilliertem Wasser. Für die beiden anderen Temperaturen wurden zwei hintereinandergeschaltete Wasserthermostaten (Ultra Thermostat, Typ NB, Original Lauda) benutzt. Wählt man die Temperatur des ersten Thermostaten etwas niedriger als den gewünschten Wert und stellt man die Heizleistung des zweiten Thermostaten so ein, daß Ein- und Ausschaltzeit etwa gleich lang sind [23], so läßt sich eine Temperaturregelung auf

± 0,001 °C und besser erreichen. Der Temperaturausgleich im Eichgefäß dauerte etwa eine halbe Stunde und wurde durch konstante Werte des Thermometer-Widerstandes angezeigt. Für die Konstanten der Callendarschen Interpolationsformel ergaben sich die folgenden Werte:

$$R_o = (100{,}0668 \pm 0{,}0004) \text{ int.Ohm}$$
$$A = 3{,}8931 \cdot 10^{-3}$$
$$B = -5{,}427 \cdot 10^{-7}$$

Zur Kontrolle war der Widerstand des Thermometers bei zwei weiteren Temperaturen gemessen worden. Die Interpolationsformel gibt die experimentellen Werte mit einer maximalen Abweichung von ± 0,001 Ohm wieder. Zur Berechnung der Temperaturen bzw. der Temperaturdifferenzen wird auf die Callendarsche Gleichung ein von F. W. Schwab und E. R. Smith [24] angegebenes Iterationsverfahren angewandt.

3.223 Der Regelkreis der adiabatischen Heizung

Die Temperaturregelung zwischen Kalorimeter und adiabatischem Mantel erfolgt mit einem Thermoelement von 5 Ohm und einer Thermosäule von 20 Ohm. Deckel und Mantel werden unabhängig voneinander geregelt und geheizt, da die Wärmeverluste am Deckel größer sind [19].
Das Thermoelement zwischen Kalorimeterkopf und Dekkel des adiabatischen Mantels liegt an dem bereits erwähnten Multiflexgalvanometer MGFO und gestattet

Temperaturdifferenzen auf $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ °C zu regeln. Der Heizstrom des Deckels, den eine Konstantspannungsquelle (Transistor-Gleichspannungsregler, Firma P. Gossen & Co. GmbH, Erlangen) liefert, wird über Regelwiderstände (Abb. 4a) mit der Hand so eingestellt, daß am Galvanometer die Thermospannung Null resultiert.

In gleicher Weise regelt man mit Drehwiderständen den Heizstrom des adiabatischen Mantels ein. Eine zusätzliche Feinregulierung erfolgt mit Hilfe des Galvanometerausschlags der Thermosäule über einen Photozellenregler (Abb. 5). Auf der Skala des Multiflexgalvanometers (Dr. B. Lange, Typ MGOE, Innenwiderstand 15 Ohm, aperiodischer Grenzwiderstand ca. 50 Ohm, Stromempfindlichkeit $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ A/mm), das zur Anzeige der Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Mantel dient, sind zwei Cadmium-Selenid-Photowiderstände in gleichem Abstand rechts und links vom Nullpunkt der Skala angebracht. Je nach der Stellung des Lichtzeigers wird die eine oder andere Photozelle belichtet und ein parallel zum Heizkreis liegender Zusatzwiderstand ein- oder ausgeschaltet. Bei den verwendeten Photowiderständen sehr schmaler Spaltbreite schaltet der Photozellenregler schon bei Auslenkungen des Lichtzeigers von nur 1/2 mm sicher um. Dies entspricht einer Regelgenauigkeit von besser als $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ °C. Das Galvanometer wird zur Vermeidung störender Thermospannungen über einen thermokraftfreien Quecksilberschalter angeschlossen. Die Zuleitungen zum Galvanometer wurden abgeschirmt

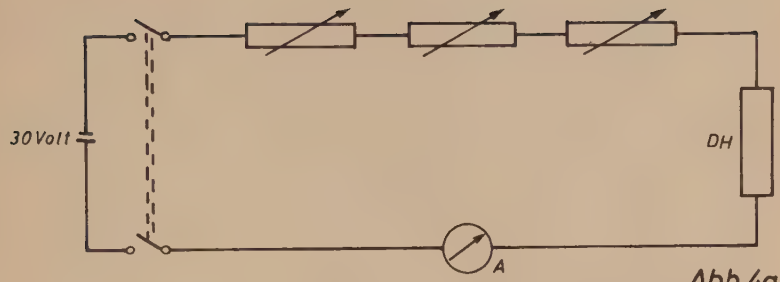


Abb.4a

Deckelheizkreis

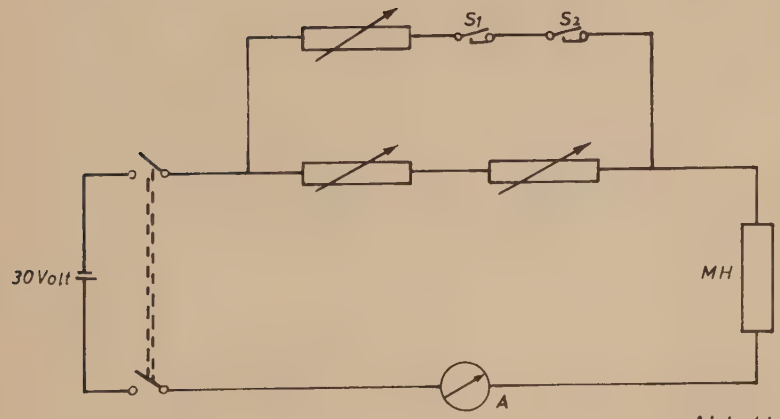
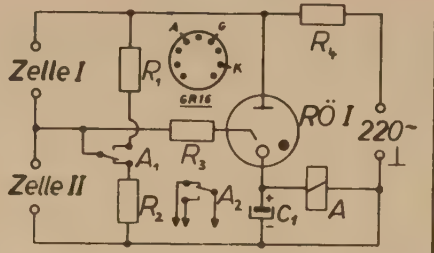


Abb.4b

Mantelheizkreis

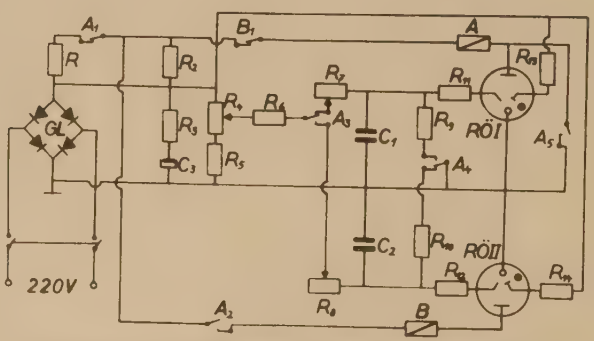
A = Ampèremeter
S_1 = Kontakt am Photozellenregler
S_2 = Kontakt am Zeitgeber



PHOTOZELLENREGLER MIT KALT-KATHODENRÖHRE CERBERUS GR16

R_1 = 5 MΩ	C_1 = 4 µF
R_2 = 10 MΩ	RÖ I = GR 16
R_3 = 150 KΩ	RELAIS 1500 Ω
R_4 = 1 KΩ	Für Relais mit Verzögerungswicklung entfallen C_1 und R_4

Abb. 5



ZEITGEBER MIT VERÄNDERLICHEM RUHE-ARBEITS-VERHÄLTNIS

R_1, R_9, R_{10} =	10 KΩ	R_7, R_8 =	5 MΩ	C_1 =	32 µF
R_2 (3 Watt) =	5 KΩ	R_{11}, R_{12} =	5,6 KΩ	GL = 100 mA, 300 V	
R_3 (2 Watt) =	700 Ω	R_{13}, R_{14} =	1,0 MΩ	Relais A, B = 1500 Ω	
R_4 =	100 KΩ	C_1 (MP) =	20 µF	RÖ I und RÖ II	
R_5, R_6 =	50 KΩ	C_2 (MP) =	8 µF	VALVO Z 803 U	Sockel Z 803 U

Abb. 6

und miteinander verdrillt. Den Heizkreis des Mantels zeigt Abbildung 4b. Den Heizstrom liefert ebenfalls ein Gossen-Konstanter. Im Parallelkreis liegen der Schalter S_1 des Photozellenreglers und außerdem ein von einem Zeitgeber (Abb. 6) betätigter Schaltkontakt S_2, der eine impulsweise Erhöhung der Stromstärke des Mantels bewirkt. Das impulsweise Verstärken des Heizstroms ermöglicht ein schnelles und sicheres Einregulieren auf die Differentialthermospannung Null.
Die Anzeige der Thermoelemente wurde in Vorversuchen geprüft. Dabei zeigte sich, daß bei abgeschalteter Kalorimeterheizung und Einregulierung des adiabatischen Mantels auf die Differenzspannung Null gute Adiabasie zwischen Mantel und Kalorimeter bis hinauf zu 50°C verwirklicht wird. Die Anzeige des Thermometers war bei einer Beobachtungsdauer von 10 Minuten gut konstant. Erst bei etwa 60°C konnte man einen abnehmenden Gang von ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ °C/min beobachten, der bei der Auswertung durch eine Korrektur berücksichtigt wurde.

3.3 Ausführung der Messungen

Die Substanzen werden mit Injektionsspritzen in das im Hochvakuum getrocknete und mit Stickstoff gefüllte Kalorimetergefäß eingebracht und mit einer auf $\pm$ 0,1 mg ablesbaren Analysenwaage eingewogen. Die Mischungen stellt man sich vorher in einem Mischgefäß mit enger Öffnung her. Das Arbeiten mit Injektionsspritzen bietet größtmögliche Sicherheit gegen Verdampfungsverlu-

ste. An der Einwaage wird eine Auftriebskorrektur [3] angebracht. Sie beträgt rund 1,5 ‰. Beim Füllen des Kalorimeters ist das Verhältnis von Dampf- und Flüssigkeitsvolumen so zu wählen, daß einerseits der thermischen Ausdehnung der Flüssigkeit Rechnung getragen wird, andererseits aber beim Aufheizen die Änderung der Molzahl in der Dampfphase das Einstellen des Gleichgewichts Flüssigkeit-Dampf nicht behindert. Die Flüssigkeitsmenge wurde daher für jede Füllung so bestimmt, daß das Maximum der Funktion (Abschnitt 3.4) [25]

$$n_g = \frac{V - n\bar{v}_{fl}}{\bar{v}_g - \bar{v}_{fl}}$$

im Temperaturbereich der Messung liegt und somit bei einer Temperaturerhöhung dT im Sättigungszustand σ

$$\left(\frac{dn_g}{dT}\right)_\sigma = - \frac{n_{fl}\,\bar{v}_{fl}\,\alpha_{\sigma fl} + n_g\,\bar{v}_g\,\alpha_{\sigma g}}{\bar{v}_g - \bar{v}_{fl}} \approx 0 \qquad (n_g \neq 0)$$

gilt. Dabei bedeuten:

$n_{fl;g}$ = Molzahl der flüssigen (fl) bzw. gasförmigen (g) Phase ($n = n_{fl} + n_g$)

$\bar{v}_{fl;g}$ = molares Sättigungsvolumen der flüssigen (fl) bzw. gasförmigen (g) Phase

$\alpha_{\sigma fl} = \frac{1}{\bar{v}_{fl}}\left(\frac{\partial \bar{v}_{fl}}{\partial T}\right)_\sigma$

$\alpha_{\sigma g} = \frac{1}{\bar{v}_g}\left(\frac{\partial \bar{v}_g}{\partial T}\right)_\sigma$

} Ausdehnungskoeffizient der flüssigen (fl) bzw. gasförmigen (g) Phase unter Sättigungsdruck

V = Kalorimetervolumen

Unter dieser Bedingung beträgt das Flüssigkeitsvolumen bei Zimmertemperatur rund 91 % des Kalorimetervolumens, und die für Verdampfung bzw. Kondensation anzubringenden Korrekturen liegen zwischen 0,1 - 0,3 ‰ der Molwärmen.

Zur Erreichung eindeutiger Versuchsbedingungen wurde unter dem jeweiligen Sättigungsdruck gemessen. Es muß daher nach dem Füllen des Kalorimeters die Luft im Dampfraum beseitigt werden. Man schließt das Kalorimeter an ein auf den Dampfdruck der Flüssigkeit eingestelltes Manometer an und öffnet kurz das Ventil. Bei Mischungen ist darauf zu achten, daß sich durch Verdampfungsverluste die Zusammensetzung nicht ändert. Zur Sicherheit wird nach dem Abpumpen die Einwaage kontrolliert.

Das Kalorimeter wird dann eingebaut. Sobald sich die Temperatur innerhalb der Anordnung ausgeglichen hat und der über den Ballastwiderstand R_D fließende Heizstrom konstant ist, kann die eigentliche Messung nach der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Methode beginnen.

3.31 Impulsverfahren

In der Vorperiode werden Kalorimeter und Mantel auf gleiche Temperatur einreguliert, so daß die Thermoelemente die Differenzspannung Null anzeigen. Das Widerstandsthermometer wird alle 30 sec bei abgeglichener Brücke abgelesen. Sobald konstante Widerstands-

werte (bei etwa 20 aufeinanderfolgenden Ablesungen) vollständigen Temperaturausgleich im Innern des Kalorimetergefäßes anzeigen, kann die Hauptperiode beginnen. Das Heizrelais (Abb. 2a) schaltet Kalorimeterheizung und Stoppuhr gleichzeitig ein. Während der Heizperiode sind Heizwiderstand und Heizstrom in der beschriebenen Weise zu messen und mehrmals zu kontrollieren. Außerdem muß der adiabatische Mantel möglichst trägheitslos der Temperatur des Kalorimeters nachgeregelt werden, was bei einiger Übung innerhalb des Regelbereichs der Thermoelemente gelingt. Zu Anfang und Ende der Heizperiode treten jedoch kurzzeitig etwas größere Temperaturdifferenzen von etwa $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ °C auf, die durch eine Korrektur bei der Auswertung berücksichtigt werden. Bei einer Heizleistung von 1,3 Watt beträgt die Aufheizgeschwindigkeit etwa 0,35 °C/min. Nach einer Heizdauer von 6 - 7 Minuten schaltet das Heizrelais bei Betätigung eines Schalters den Heizstrom wieder auf den Ballastwiderstand und stoppt die Uhr ab. Der Temperaturausgleich im Kalorimeter dauert etwa 3 Minuten. Auch in der Nachperiode sind Kalorimeter und Mantel auf gleicher Temperatur zu halten. Die Nachperiode des einen Versuchs dient gleichzeitig als Vorperiode des folgenden.

Die Korrektur für unvollständige Adiabasie zu Anfang und Ende der Heizperiode ergibt sich aus dem Newtonschen Abkühlungsgesetz. Bei abgeschalteter Kalorimeterheizung wurde zwischen Kalorimeter und Mantel eine

bestimmte Temperaturdifferenz Δt_{KM} aufrechterhalten und der Gang Δt_K am Widerstandsthermometer beobachtet. Für die Konstante K der Newtonschen Beziehung $\Delta t_K = K \Delta t_{KM} \Delta \tau$ ($\Delta \tau$ = Beobachtungsdauer) erhielt man einen Wert von $K = 2 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1}.
Eine Änderung der Aufheizgeschwindigkeit unter Anwendung verschiedener Heizleistungen hatte auf das Meßergebnis keinen Einfluß, was auf gute Adiabasie auch während des Aufheizens schließen läßt.

3.32 Kontinuierliches Verfahren

Beim kontinuierlichen Verfahren ist es wichtig, alle Messungen bei derselben mittleren Aufheizgeschwindigkeit vorzunehmen (Abschnitt 3.1). Das Kalorimetergefäß wird je nach der Wärmekapazität der zu messenden Substanz mit einer vorher berechneten, konstanten Stromstärke (zwischen 0,21 und 0,23 Amp.) beheizt und der adiabatische Mantel auf die Temperaturdifferenz Null einreguliert. Sobald Temperaturgleichgewicht zwischen Kalorimeter und Mantel erreicht ist, nimmt man bei laufender Aufheizung die Temperatur-Zeit-Kurve des Widerstandsthermometers auf. Unter Beobachtung des Galvanometers im Temperaturmeßkreis wird die Stoppuhr im Zeitpunkt des Nulldurchgangs durch Drücken einer Taste elektrisch gestartet und gestoppt. Zwischen den Zeitmessungen ist die Stromstärke der Kalorimeterheizung zu kontrollieren, die Temperaturabhängigkeit des Heizwiderstandes aufzunehmen und (für eine Korrektur der

Heizenergie) die Stromstärke am Widerstandsthermometer abzulesen. Außerdem muß die Regelung des adiabatischen Mantels ständig beobachtet und von Hand nachgeregelt werden. Bei einer mittleren Aufheizgeschwindigkeit von 0,36 °C/min lag die Heizleistung bei 1,3 - 1,5 Watt.

Die Leerkapazität C wurde bei gefülltem Kalorimeter im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren bestimmt. Beim kontinuierlichen Verfahren wurde dieselbe mittlere Aufheizgeschwindigkeit von 0,36 °C/min wie bei den eigentlichen Messungen benutzt. Als Eichsubstanz diente Benzol, für dessen Molwärmen zuverlässige Werte von Oliver, Eaton und Huffman [26] vorlagen.

3.4 Auswertung der Messungen

Aus den experimentellen Größen ($Q = (nc_{gem.} + C)\cdot\Delta t$) erhält man weder c_p, die spezifische Wärme der Flüssigkeit bei konstantem Druck, noch c_σ, die spezifische Wärme unter Sättigungsdruck. Das Experiment liefert vielmehr die Wärmekapazität der Flüssigkeit, die sich bei konstantem Gesamtvolumen (wenn man von der thermischen Ausdehnung des Kalorimetergefäßes absieht) mit einem sehr kleinen Betrag ihres Dampfes im Gleichgewicht befindet. Die Wärmekapazität eines solchen Zweiphasensystems setzt sich aus drei Anteilen zusammen [25]:

$$(1) \qquad C_{gem.} = nc_{gem.} = \eta_{fl} c_{\sigma fl} + \eta_g c_{\sigma g} + L\frac{d\eta_g}{dT} \; .$$

Dabei bedeuten:

dn_g = Anzahl der Mole, die bei der Temperaturerhöhung dT verdampfen bzw. kondensieren

$c_{\sigma fl;g}$ = Molwärme unter Sättigungsdruck für die flüssige (fl.) bzw. gasförmige (g) Phase

L = molare Verdampfungswärme

n = $n_{fl} + n_g$ Gesamtmolzahl der Kalorimeterfüllung

Die Molzahl der Dampfphase berechnet sich aus dem Kalorimetervolumen V, dem molaren Sättigungsvolumen der Flüssigkeit $\bar{v}_{fl}$ und des Dampfes $\bar{v}_g$ zu:

$$(2) \qquad n_g = \frac{V - n\bar{v}_{fl}}{\bar{v}_g - \bar{v}_{fl}} = \frac{V - n\bar{v}_{fl}}{\Delta\bar{v}} .$$

Bei einer Erwärmung des Systems im Sättigungszustand gilt:

$$(3) \qquad \left(\frac{dn_g}{dT}\right)_\sigma = \frac{\frac{dV}{dT} - n\left(\frac{\partial\bar{v}_{fl}}{\partial T}\right)_\sigma - \left(\frac{\partial\Delta\bar{v}}{\partial T}\right)_\sigma \cdot n_g}{\Delta\bar{v}} ,$$

wobei positives Vorzeichen Verdampfung und negatives Vorzeichen Kondensation bedeuten. Setzt man (3) in (1) ein und eliminiert $c_{\sigma g}$ durch die Beziehung

$$(4) \qquad c_{\sigma g} - c_{\sigma fl} = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} ,$$

so erhält man folgende Gleichung

$$C_{gem.} = nc_{gem.} = nc_{\sigma fl} + n_g\left(\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}\right) + L\frac{\frac{dV}{dT} - n\left(\frac{\partial\bar{v}_{fl}}{\partial T}\right)_\sigma - \left(\frac{\partial\Delta\bar{v}}{\partial T}\right)_\sigma \cdot n_g}{\Delta\bar{v}} ,$$

die sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung auf eine einfache Form bringen läßt:

$$nc_{gem.} = n\left[c_{\sigma fl} - T\left(\frac{\partial \bar{V}_{fl}}{\partial T}\right)_{\sigma}\frac{dp_{\sigma}}{dT}\right] + n_g T \Delta\bar{v}\frac{d^2p_{\sigma}}{dT^2} + T\frac{dp_{\sigma}}{dT}\frac{dV}{dT} .$$

Das letzte Glied berücksichtigt die thermische Ausdehnung des Kalorimetergefäßes und kann vernachlässigt werden, so daß man mit (2) die folgende Korrekturformel erhält:

$$(5)\quad C_{gem.} = C_{\sigma fl} - T\left(\frac{\partial \bar{V}_{fl}}{\partial T}\right)_{\sigma}\frac{dp_{\sigma}}{dT} + \left(\frac{V}{n} - \bar{V}_{fl}\right)T\frac{d^2p_{\sigma}}{dT^2} .$$

Diese für Einkomponentensysteme abgeleitete Gleichung läßt sich unverändert auf binäre Mischungen anwenden. Statt Gleichung (4) gilt

$$(4')\quad \frac{dL_M}{dT} - \frac{L_M}{T} = C_{\sigma Mg} - yC_{1\sigma fl} - (1-y)C_{2\sigma fl} ,$$

wobei der Index M Mischungsgrößen kennzeichnet und y bzw. (1 - y) der Molenbruch der Komponente 1 bzw. 2 in der Gasphase bedeutet. Da $n_g \ll n_{fl}$ ist, darf man näherungsweise

$$n_g\left(yC_{1\sigma fl} + (1-y)C_{2\sigma fl}\right) \approx n_g C_{\sigma Mfl}$$

setzen. Außer Gleichung (4) wurde in der Ableitung die Clausius-Clapeyronsche-Gleichung benutzt, die, wenn die Zusammensetzung einer Phase während der Temperaturerhöhung dT konstant bleibt, auch für Zweikomponen-

tensysteme gilt [27]. Diese Voraussetzung ist im vorliegenden Fall erfüllt. Die flüssige Phase ist so überwiegend (0,5 - 0,8 Mol Flüssigkeit, 5 - 2 · 10^{-5} Mol Dampf), daß ihre Zusammensetzung während des Aufheizens als konstant betrachtet werden kann. Es gilt also $\left(\frac{\partial p_{\sigma M}}{\partial T}\right)_x = \frac{L_M}{T \Delta \bar{v}_M}$, wobei der Index x konstante Zusammensetzung der flüssigen Phase bedeutet. In guter Näherung darf man in dieser Beziehung $\Delta \bar{v}_M$ durch $\bar{v}_g - \bar{v}_{fl}$ ersetzen und erhält Gleichung (5) in entsprechender Bedeutung für Zweikomponentensysteme.

Die abgeleitete Korrekturformel ist nur dann anwendbar, wenn sich während des Aufheizens (vor allem beim kontinuierlichen Verfahren) das Gleichgewicht im Kalorimetergefäß auch tatsächlich einstellen kann. Man hat Einfluß darauf, indem beim Füllen Dampf- und Flüssigkeitsvolumen so gewählt werden, daß $\frac{dn_g}{dT} \approx 0 \quad (n_g \neq 0)$ wird (Abschnitt 3.3). Dann ist die Verdampfungsgeschwindigkeit der Substanzen bei Zimmertemperatur etwa um den Faktor 2 · 10^2 größer als die Änderungsgeschwindigkeit der Molzahl in der Dampfphase.

Im Hinblick auf die Bestimmung der zusätzlichen Molwärmen c_p^E interessieren hauptsächlich die spezifischen Wärmen der Flüssigkeiten bei konstantem Druck. Man erhält sie aus c_σ nach der Beziehung

$$c_p = c_\sigma + T\left(\frac{\partial \bar{v}_\beta}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{dp_\sigma}{dT} \quad . \tag{6}$$

Zur Umrechnung der Versuchsergebnisse $c_{gem.}$ auf c_σ bzw.

c_p muß man nach Gleichung (5) und (6) die Dampfdrucke der Flüssigkeiten, ihre Molvolumina bzw. Ausdehnungskoeffizienten und das Kalorimetervolumen für den durchmessenen Temperaturbereich kennen. Folgende Dampfdruckmessungen wurden zur Berechnung der Korrekturen benutzt:

n-Heptan	: A.F.Forziati, W.R.Norris und F.D.Rossini [28]
Äthanol	: C.P.Smyth und E.W.Engel [13]
Äthanol-n-Heptan	: R.Rothe [1]
Cyclohexan	: C.B.Willingham, W.J.Taylor,
Benzol	: J.M.Pignocco und F.D.Rossini [29]
Äthanol-Cyclohexan	: R.Rothe [1]

Die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten werden aus der Temperaturabhängigkeit der Dichten ermittelt (Abschnitt 4). Der Unterschied zwischen den in Gleichung (5) und (6) auftretenden Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_p = \frac{1}{v_k}\left(\frac{\partial v_k}{\partial T}\right)_p \quad \text{und} \quad \alpha_\sigma = \frac{1}{v_k}\left(\frac{\partial v_k}{\partial T}\right)_\sigma$$

ist unterhalb des Siedepunktes vernachlässigbar.
Die berechneten c_σ - Werte mehrerer Versuchsreihen wurden gemittelt und aus den Mittelwerten nach der Methode der kleinsten Quadrate die Ausgleichskurven im durchmessenen Temperaturbereich berechnet. Die Differenzen $|c_{\sigma\,gem.} - c_{\sigma\,ber.}|$ lagen im Mittel bei 0,4 ‰ und damit innerhalb der Meßgenauigkeit.

3.5 Meßgenauigkeit

Bei einer Abschätzung der absoluten Meßgenauigkeit der Molwärmen sind folgende Fehlerquellen zu berücksichti-

gen, die teils statistischer teils systematischer Natur sind:

a) Energiemessung
b) Messung der Temperaturdifferenzen
c) Einwaage- und Konzentrationsfehler
d) Bestimmung der Leerkapazität
e) Verunreinigung der Substanzen
f) Abweichung von vollständiger Adiabasie

Im einzelnen liefern sie folgenden Anteil zum Gesamtfehler:

a) Energiemessung

Die Stromstärke wird potentiometrisch unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Normalelements gemessen. Aus der angegebenen Genauigkeit des Normalelements ($\pm 1 \cdot 10^{-4}$) und des Präzisionswiderstandes ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$) ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler der Stromstärke von $\frac{\Delta J_H}{J_H} = \pm 2 \cdot 10^{-4}$. Schwankungen in der Stromstärke durch schwaches Abfallen der Batteriespannung oder dergl. liegen bei $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-4}$. Der Heizwiderstand R_H wurde mit einem Kompensator auf $\pm$ 0,001 Ohm gemessen, d. h. der relative Fehler $\frac{\Delta R_H}{R_H} = \pm 3 \cdot 10^{-5}$ ist vernachlässigbar klein. Der Fehler der Zeitmessung beträgt etwa $\frac{\Delta \tau}{\tau} = \pm 2 \cdot 10^{-4}$. Der Ansprechfehler des Schaltrelais liegt nach H. Brandt [4] weit darunter. Damit ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler der Energiemessung ($Q = I_H^2 R_H \cdot \tau$) von $\frac{\Delta Q}{Q} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$, der aber in dieser Größe nicht ins Meßergebnis eingeht. Der angegebene Fehler ist zum

Teil systematischer Natur, und dieser Anteil fällt bei der Differenzbildung von Voll- und Leerkapazität weitgehend heraus. Der mittlere relative Fehler der Energiemessung kann daher mit $\pm$ 3 · 10^{-4} angegeben werden.

b) Messung der Temperaturdifferenzen

Bei einer Empfindlichkeit der Temperaturanzeige von 4 · 10^{-4} °C/mm ergibt sich, wenn man geringe Schwankungen des Nullpunkts und Ablesefehler mit berücksichtigt, ein Fehler von etwa $\frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t} = \pm$ 2 · 10^{-4}.
Die absolute Genauigkeit der Temperatur kann mit $\pm$ 0,01 °C angegeben werden, woraus aus der Temperaturabhängigkeit der Molwärmen in beiden Systemen ein vernachlässigbar kleiner Fehler ($<$0,1 ‰) folgt.

c) Einwaage- und Konzentrationsfehler

Der Wägefehler, bezogen auf die gesamte Flüssigkeitsmenge, ist bei einer Einwaage auf $\pm$ 1 - 2 mg vernachlässigbar klein. Er geht aber auch in die Konzentration der Mischung ein. Schätzt man den Fehler des Molenbruchs nach der Beziehung

$$dx_1 = x_1 \cdot x_2 \left(\frac{dn_1}{n_1} - \frac{dn_2}{n_2} \right)$$

(n_1, n_2 Molzahlen der beiden Komponenten) ab, so liegt Δx selbst bei kleinen Konzentrationen noch unter $\pm$ 1 · 10^{-4}. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Molwärmen ergibt sich daraus ein Fehler, der in beiden Systemen kleiner als $\pm$ 1 · 10^{-4} ist.

d) Bestimmung der Leerkapazität

In die Leerkapazität gehen ein experimenteller Fehler und der Fehler der benutzten Eichsubstanz ein. Bei einer angegebenen Unsicherheit der Molwärme des Benzols von 0,1 % liefert die Fehlerrechnung einen mittleren relativen Fehler der Leerkapazität C von

$$\frac{\Delta C}{C} = \pm 1{,}8 \cdot 10^{-3}.$$

e) Verunreinigung der Substanzen

Ein Fehler durch Verunreinigung der Substanzen z. B. ein geringfügiger Wassergehalt des Äthanols war nicht zu befürchten, da die Stoffkonstanten auf einen guten Reinheitsgrad schließen ließen und beim Füllen mit allen Vorsichtsmaßnahmen (Einfüllen in trockener Stickstoffatmosphäre, Verwendung von Injektionsspritzen) gearbeitet wurde.

f) Abweichung von vollständiger Adiabasie

Beim kontinuierlichen Verfahren waren Kalorimeter und Mantel ohne Schwierigkeit auf die gleiche Temperatur einzuregulieren. Eventuelle Abweichungen zeigen sich in der Streuung einer einzelnen Meßkurve. Beim Impulsverfahren traten zu Anfang und Ende der Heizperiode kurzzeitig kleine Temperaturdifferenzen auf, die bei der Auswertung durch Korrekturen von etwa 0,1 ‰ berücksichtigt wurden.

Wie diese Zusammenstellung zeigt, wird das Meßergebnis im wesentlichen von den Fehlern a), b) und d) beeinflußt. Sie bewirken zusammen einen mittleren rela-

tiven Gesamtfehler der Molwärmen c_p von

$$\frac{\Delta c_p}{c_p} = \pm 1 \cdot 10^{-3} = \pm 1 \text{ ‰}.$$

Bei der Bestimmung der zusätzlichen Molwärmen kommt es in erster Linie auf die relative Genauigkeit der einzelnen Messungen an. Für eine Fehlerangabe von c_p^E kann deshalb der Fehler der Leerkapazität unberücksichtigt bleiben. In die c_p^E - Werte geht im wesentlichen der sich aus a) und b) zusammensetzende Anteil $\frac{\Delta c_p}{c_p} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ ein, der überwiegend statistischer Natur ist und sich in der Schwankungsbreite der Meßkurven auswirken muß. Aus den Messungen findet man in guter Übereinstimmung eine mittlere relative Streuung von ebenfalls $\pm$ 0,5 ‰. Für die zusätzlichen Molwärmen, die durch Differenzbildung nach der Gleichung $c_p^E = c_{pM} - x_1 c_{p1} - x_2 c_{p2}$ ermittelt werden, ergibt sich dann ein mittlerer relativer Fehler (bezogen auf die gesamte Molwärme) von

$$\frac{\Delta c_p^E}{c_p} = \pm 7 \cdot 10^{-4} = 0{,}7 \text{ ‰}.$$

3.6 Meßergebnisse und Diskussion der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen wiedergegeben. Die Tabellen enthalten die Molwärmen unter Sättigungsdruck c_σ und unter konstantem Druck c_p. Bei den Mischungen sind außerdem die nach der Mischungsregel berechneten Molwärmen $c_p^{ideal} = x_1 c_{p1} + x_2 c_{p2}$ und die zusätzlichen Molwärmen $c_p^E = c_{pM} - (x_1 c_{p1} + x_2 c_{p2})$ angegeben. Den Tabellen für die reinen Komponenten sind zum Vergleich zuverlässige Literaturwerte beigefügt. Als Energieeinheit wird die 15°-Kalorie und das absolute Joule verwendet. Für die Umrechnung gilt:

$$1\ J\ (abs.) = 0{,}238929\ cal.$$

3.61 System Äthanol-n-Heptan

Tab. 3 Molwärme von n-Heptan (M = 100,198 g/Mol)

	cal / Mol · grad				J (abs.) /Mol·grad
t °C	c_σ	c_p	c_σ (Lit.Wert[31])		c_p
20	53,19	53,19	53,26		222,6
25	53,65	53,65	53,70		224,5
30	54,11	54,11	54,15		226,5
35	54,58	54,58	54,61	angegebener Fehler ± 0,1 %	228,5
40	55,05	55,06	55,07		230,4
45	55,53	55,54	55,55		232,5
50	56,02	56,03	56,04		234,5
55	56,52	56,53	56,53		236,6
60	57,01	57,03	57,03		238,7
65	57,52	57,54	57,55		240,8
70	58,04	58,06	58,07		243,0

Tab. 4 Molwärme von Äthanol

(M = 46,05 g/Mol)

t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad
	c_σ	c_p	c_σ (Lit.Wert[32])		c_p
20	26,27	26,27	26,18	angegebener	109,9
25	26,74	26,74	26,63	Fehler ± 1%	111,9
30	27,23	27,23			114,0
35	27,75	27,75			116,2
40	28,29	28,29			118,4
45	28,85	28,86			120,8
50	29,43	29,44			123,2
55	30,04	30,05			125,8
60	30,67	30,68			128,4
65	31,32	31,34			131,2
70	32,00	32,02			134,0

Tab. 5 Molwärmen der Äthanol-n-Heptan-Mischungen

$x_{Äthanol} = 0{,}0508$

t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad		
	c_σ	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E
20	59,90	52,91	51,83	1,08	221,4	216,9	4,5
25	53,48	53,49	52,28	1,21	223,9	218,8	5,1
30	54,08	54,09	52,75	1,34	226,4	220,8	5,6
35	54,69	54,70	53,22	1,48	228,9	222,7	6,2
40	55,31	55,32	53,70	1,62	231,5	224,7	6,8
45	55,94	55,95	54,18	1,77	234,2	226,8	7,4
50	56,58	56,60	54,68	1,92	236,9	228,9	8,0
55	57,23	57,26	55,19	2,07	239,6	230,9	8,7
60	57,89	57,93	55,70	2,23	242,4	233,1	9,3
65	58,56	58,61	56,21	2,40	245,3	235,3	10,0
70	59,25	59,30	56,74	2,56	248,2	237,5	10,7

$x_{Äthanol} = 0{,}1972$

t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad		
	c_σ	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E
20	50,15	50,16	47,89	2,27	209,9	200,4	9,5
25	50,91	50,92	48,35	2,57	213,1	202,3	10,8
30	51,68	51,69	48,81	2,88	216,3	204,3	12,0
35	52,46	52,47	49,29	3,18	219,6	206,3	13,3
40	53,25	53,27	49,78	3,49	223,0	208,4	14,6
45	54,06	54,08	50,28	3,80	226,3	210,4	15,9
50	54,87	54,89	50,79	4,10	229,7	212,5	17,2
55	55,69	55,72	51,31	4,41	233,2	214,7	18,5
60	56,51	56,55	51,84	4,71	236,7	217,0	19,7
65	57,35	57,40	52,38	5,02	240,2	219,2	21,0
70	58,20	58,25	52,92	5,33	243,8	221,5	22,3

$x_{Äthanol} = 0{,}5105$

t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad		
	c_σ	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E
20	41,57	41,57	39,45	2,12	174,0	165,1	8,9
25	42,30	42,31	39,91	2,40	177,1	167,1	10,0
30	43,07	43,08	40,39	2,69	180,3	169,1	11,2
35	43,87	43,88	40,89	2,99	183,6	171,1	12,5
40	44,69	44,70	41,40	3,30	187,1	173,3	13,8
45	45,53	45,55	41,92	3,63	190,7	175,5	15,2
50	46,41	46,43	42,46	3,97	194,3	177,7	16,6
55	47,32	47,34	43,01	4,33	198,1	180,0	18,1
60	48,25	48,28	43,58	4,70	202,1	182,4	19,7
65	49,21	49,25	44,17	5,08	206,1	184,9	21,2
70	50,19	50,24	44,77	5,47	210,3	187,4	22,9

$x_{\text{Äthanol}} = 0{,}8010$

t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad		
	c_σ	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E
20	32,55	32,55	31,63	0,92	136,2	132,4	3,8
25	33,17	33,18	32,10	1,08	138,8	134,3	4,5
30	33,83	33,84	32,59	1,25	141,6	136,4	5,2
35	34,51	34,52	33,09	1,43	144,5	138,5	6,0
40	35,22	35,23	36,62	1,61	147,5	140,7	6,8
45	35,96	35,97	34,16	1,81	150,6	143,0	7,6
50	36,73	36,74	34,73	2,01	153,8	145,4	8,4
55	37,52	37,54	35,32	2,22	157,1	147,8	9,3
60	38,34	38,36	35,93	2,43	160,5	150,3	10,2
65	39,18	39,21	36,56	2,65	164,1	153,0	11,1
70	40,05	40,08	37,20	2,88	167,8	155,7	12,1

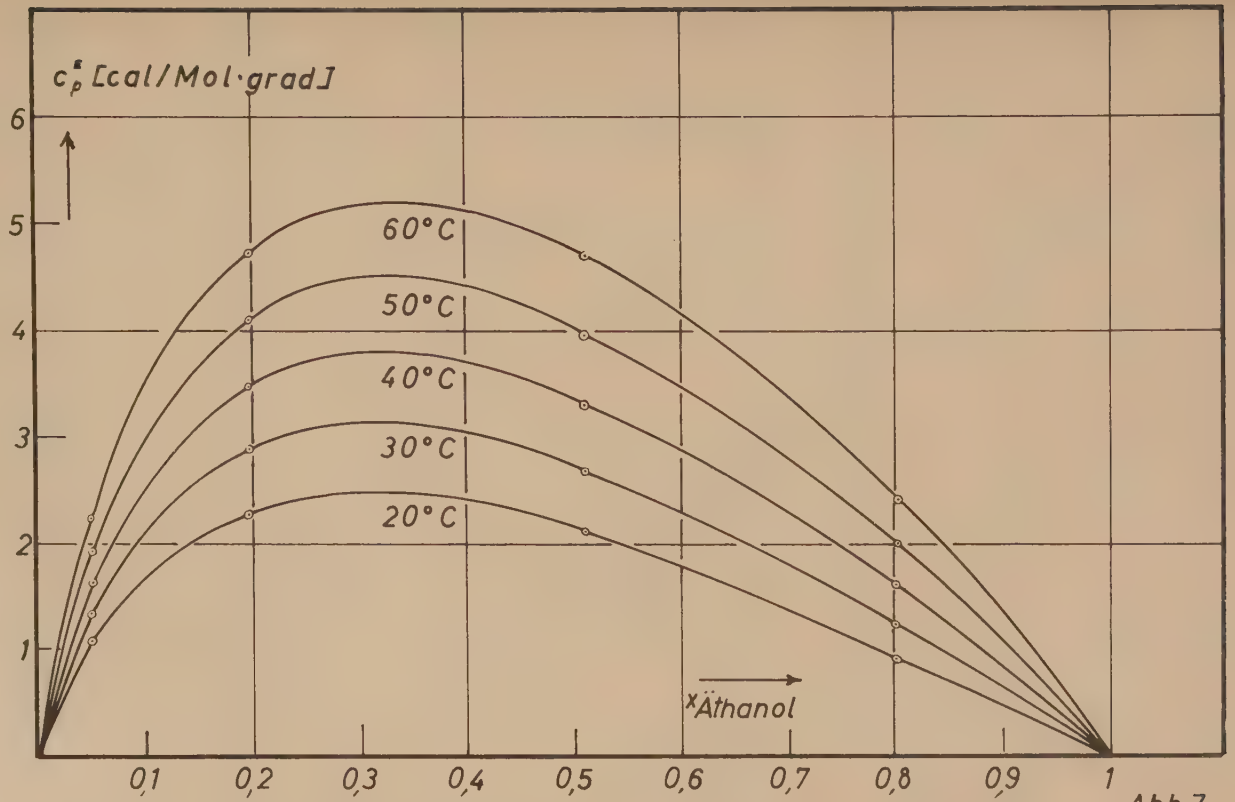
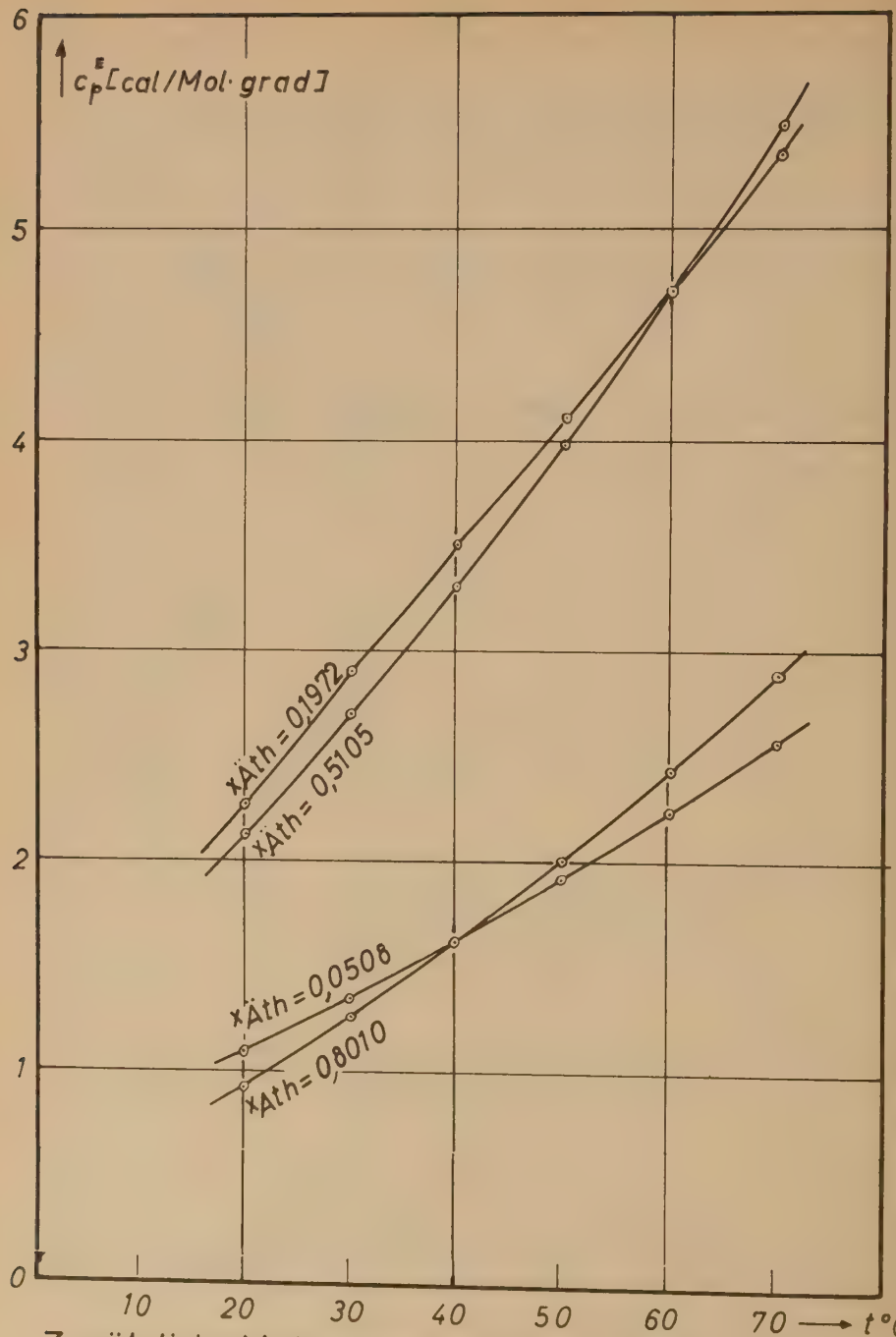


Abb.7

Zusätzliche Molwärmen des Systems Äthanol-n-Heptan als Funktion des Molenbruchs



Zusätzliche Molwärmen im System Äthanol-n-Heptan als Funktion der Temperatur

Abb.8

Die Temperaturabhängigkeit der zusätzlichen Molwärmen läßt sich durch quadratische Gleichungen

$$c_p^E = a_o + a_1(t - 20) + a_2(t - 20)^2$$

beschreiben. Für die Äthanol-n-Heptan-Mischungen sind die Koeffizienten a_i in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Koeffizienten des Systems Äthanol-n-Heptan

$x_{Äthanol}$	a_o(cal/Mol·grad)	a_1(cal/Mol·grad^2)	a_2(cal/Mol·grad^3)
0,0508	1,078	$2{,}528 \cdot 10^{-2}$	$0{,}889 \cdot 10^{-4}$
0,1972	2,270	$6{,}081 \cdot 10^{-2}$	$0{,}075 \cdot 10^{-4}$
0,5105	2,120	$5{,}398 \cdot 10^{-2}$	$2{,}615 \cdot 10^{-4}$
0,8010	0,918	$3{,}180 \cdot 10^{-2}$	$1{,}505 \cdot 10^{-4}$

Nach der Fehlerbetrachtung des Abschnitts 3.5 sind die Molwärmen auf $\pm$ 0,1 % genau. Ein Vergleich der Meßwerte des n-Heptans mit den als zuverlässig anzusehenden Literaturwerten bestätigt die errechnete Fehlergrenze.

Der mittlere Fehler der zusätzlichen Molwärmen für Äthanol-n-Heptan-Gemische beträgt $\pm$ 0,04 cal/Mol·grad. Eine Kontrolle bieten die von C. Podder [2] kalorimetrisch gemessenen Mischungsenthalpien, für die bei 20 °C Meßwerte im gesamten Konzentrationsbereich und bei 40 °C für die Konzentration $x_{Äthanol}$ = 0,0493 vorliegen. Rechnet man für diese Konzentration die bei

20 °C kalorimetrisch bestimmte Mischungsenthalpie ($\Delta\bar{H}_{20}$ = 52,7 cal/Mol ± 1 %) mit Hilfe der c_p^E - Werte auf 40 °C um, so erhält man

$$\Delta\bar{H}_{40}^{ber.} = 79{,}4 \text{ cal/Mol} \pm 1{,}2\ \%$$

in guter Übereinstimmung mit dem kalorimetrisch gemessenen Wert

$$\Delta\bar{H}_{40}^{gem.} = 79{,}1 \text{ cal/Mol} \pm 1\ \%.$$

Mit den experimentellen Ergebnissen läßt sich das System Äthanol-n-Heptan thermodynamisch vollständig beschreiben. Die von C. Podder [2] bei 20 °C kalorimetrisch bestimmten Mischungsenthalpien wurden mit Hilfe der c_p^E - Werte auf 30 °C, 40 °C und 60 °C umgerechnet. Tabelle 6 und Abbildung 9 bringen eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tab. 6 Mischungsenthalpie des Systems Äthanol-n-Heptan

cal / Mol

$x_{Äthanol}$	$\Delta\bar{H}_{20}^{gem.}$	$\Delta\bar{H}_{30}^{ber.}$	$\Delta\bar{H}_{40}^{ber.}$	$\Delta\bar{H}_{60}^{ber.}$
0,0508	53,3	65,4	80,2	118,6
0,1972	111,4	137,1	169,0	251,0
0,5105	133,6	157,6	187,5	267,2
0,8010	72,6	83,4	97,7	138,0
mittlerer rel.Fehler	± 1 %	± 1 %	± 1 %	± 1 %

$\Delta\bar{H}_t$ = Mischungsenthalpie bei t °C

Die molare zusätzliche Gibbssche Energie $\Delta\bar{G}^E$ zwischen 30 °C und 60 °C ist aus Dampfdruckmessungen von R. Rothe [1] und G. Maass [33] bekannt ($\Delta\bar{G}^E_{gem.}$). Die $\frac{\Delta\bar{G}^E_{gem.}}{T}$ - Werte wurden unter Vorgabe der kalorimetrisch bestimmten Steigung $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\bar{G}^E}{T}\right) = -\frac{\Delta\bar{H}}{T^2}$ nach der Methode der kleinsten Quadrate approximiert. Den berechneten $\frac{\Delta\bar{G}^E}{T}$ - Kurven entsprechen die in Tabelle 7 zusammengestellten $\Delta\bar{G}^E$ - Werte ($\Delta\bar{G}^E_{ber.}$). Die Funktionen $-T\Delta\bar{S}^E$ erhält man nach der Gibbs - Helmholtzschen Gleichung $\Delta\bar{G}^E = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}^E$.

Tab. 7 Die thermodynamischen Funktionen $\Delta\bar{G}^E$ und $-T\Delta\bar{S}^E$ des Systems Äthanol-n-Heptan

	t = 20 °C		t = 30 °C	
	cal/Mol		cal/Mol	
$x_{Äthanol}$	$\Delta\bar{G}^E_{ber.}$	$-T\Delta\bar{S}^E_{ber.}$	$\Delta\bar{G}^E_{ber.}$	$-T\Delta\bar{S}^E_{ber.}$
0,0508	92,3	39,0	93,4	28,0
0,1972	247,3	135,9	251,5	114,4
0,5105	336,8	203,2	343,3	185,7
0,8010	220,1	147,5	225,0	141,6

	t = 40 °C		t = 60 °C	
	cal/Mol		cal/Mol	
$x_{Äthanol}$	$\Delta\bar{G}^E_{ber.}$	$-T\Delta\bar{S}^E_{ber.}$	$\Delta\bar{G}^E_{ber.}$	$-T\Delta\bar{S}^E_{ber.}$
0,0508	94,1	13,9	93,8	-24,3
0,1972	254,8	85,8	257,8	6,8
0,5105	349,0	161,5	357,0	89,8
0,8010	229,4	131,7	236,6	98,6

In Abbildung 10 sind die thermodynamischen Funktionen $\Delta\bar{H}_{ber.}$, $\Delta\bar{G}^E_{ber.}$ und $-T\Delta\bar{S}^E_{ber.}$ für 60 °C dargestellt. Da die Steigungen der $\frac{\Delta\bar{G}^E}{T}$ - Kurven auf ± 1 % genau sind, stellen die berechneten $\Delta\bar{G}^E$ - Werte eine wichtige Kontrolle für die Genauigkeit der Gleichgewichtsmessungen dar. In Tabelle 8 sind die experimentell ermittelten Daten ($\Delta\bar{G}^E_{gem.}$) und die unter Vorgabe der kalorimetrisch bestimmten Steigung berechneten Werte ($\Delta\bar{G}^E_{ber.}$) gegenübergestellt.

Tab. 8 Zusätzliche Gibbssche Energie des Systems Äthanol-n-Heptan

	t = 30 °C		t = 40 °C		t = 60 °C	
	cal/Mol		cal/Mol		cal/Mol	
$x_{Äthanol}$	$\Delta\bar{G}^E_{gem.}$	$\Delta\bar{G}^E_{ber.}$	$\Delta\bar{G}^E_{gem.}$	$\Delta\bar{G}^E_{ber.}$	$\Delta\bar{G}^E_{gem.}$	$\Delta\bar{G}^E_{ber.}$
0,0508	94,5	93,4	94,2	94,1	92,5	93,8
0,1972	253,3	251,5	255,6	254,8	255,1	257,8
0,5105	344,2	343,3	349,1	349,0	355,9	357,0
0,8010	226,0	225,0	229,9	229,4	235,2	236,6

Aus der Approximation erhält man (mit Ausnahme der Mischung $x_{Äthanol}$ = 0,1972) für $\Delta\bar{G}^E$ einen mittleren Fehler von $\Delta(\Delta\bar{G}^E)$ = ± 0,8 cal/Mol. Für $-T\Delta\bar{S}^E$ folgt daraus ein mittlerer Fehler von $\Delta(-T\Delta\bar{S}^E)$ = ± 1,3 cal/Mol.

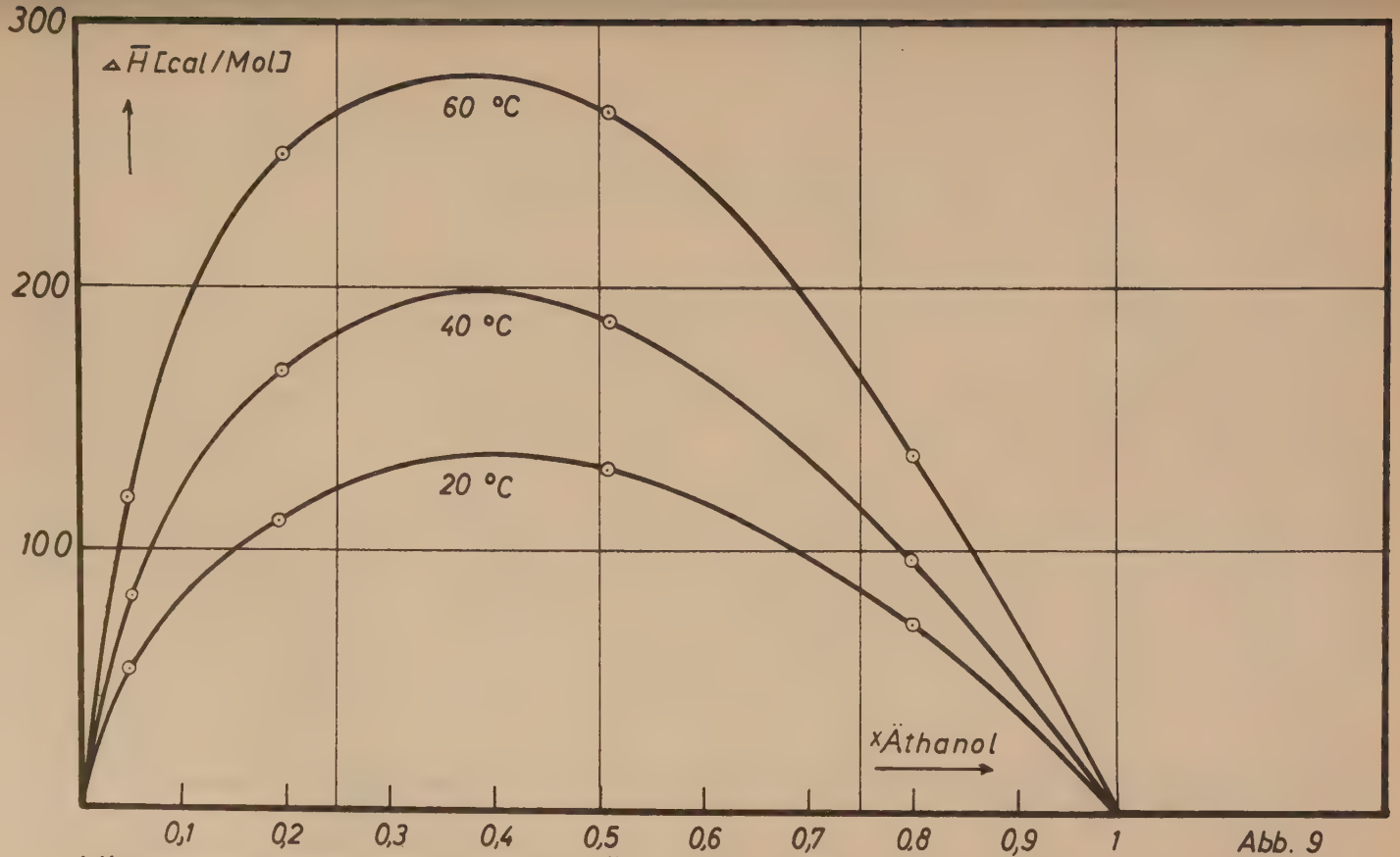
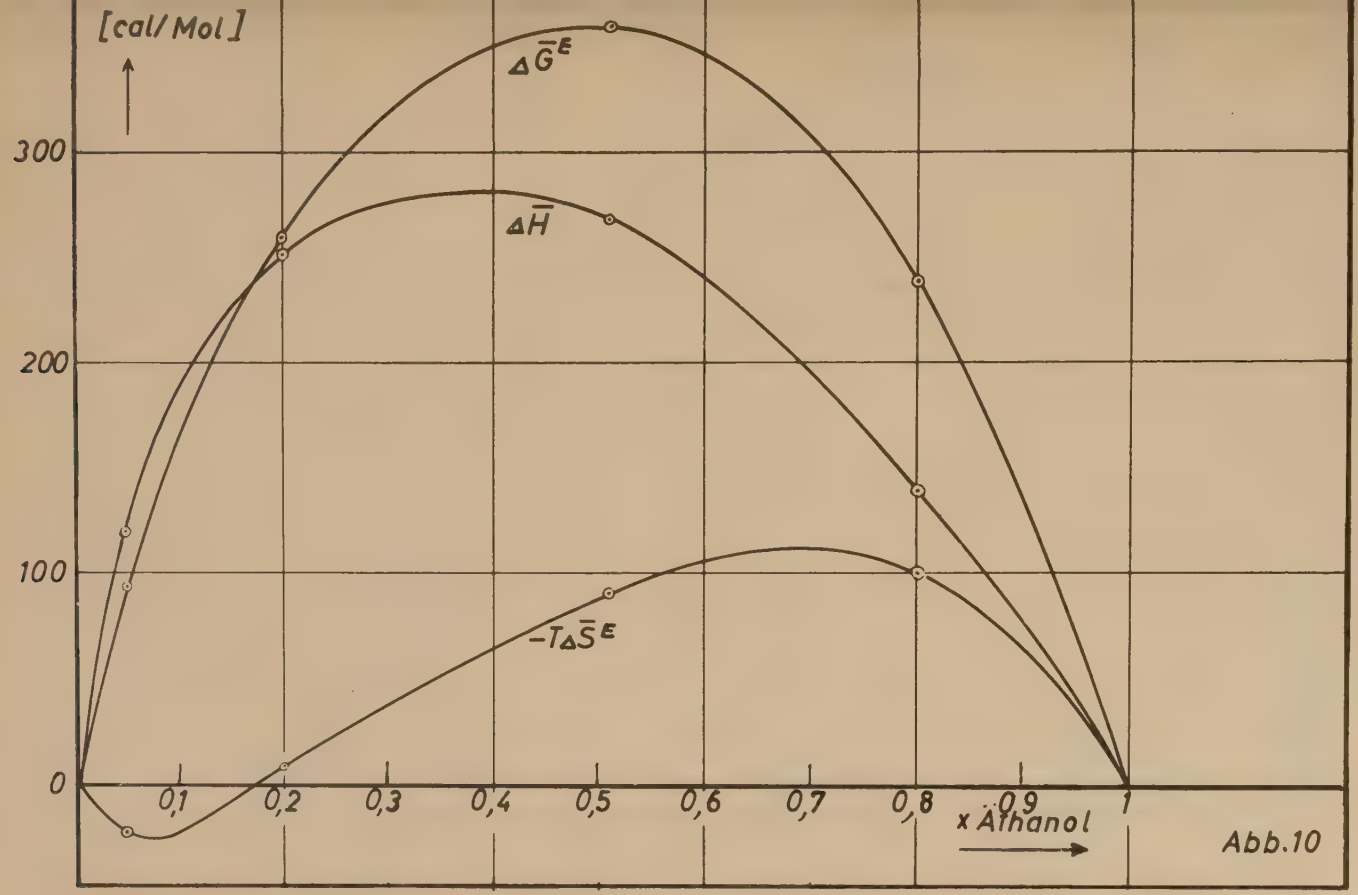


Abb. 9

Mischungsenthalpie des Systems Äthanol - n - Heptan als Funktion des Molenbruchs



Thermodynamische Funktionen des Systems Äthanol-n-Heptan für 60°C

3.62 System Äthanol-Cyclohexan

Tab. 9 Molwärme von Cyclohexan

(M = 84,156 g/Mol)

t °C	cal / Mol · grad			J (abs.) / Mol · grad
	c_σ	c_p	c_σ (Lit.Wert[34])	c_p
20	36,86	36,86	36,89	154,3
25	37,30	37,30	37,35	156,1
30	37,75	37,75	37,82	158,0
35	38,20	38,21	angegebener	159,9
40	38,67	38,68	Fehler ± 1%	161,9
45	39,14	39,15		163,9
50	39,62	39,64		165,9
55	40,11	40,13		168,0
60	40,61	40,63		170,1
65	41,11	41,14		172,2
70	41,63	41,66		174,4

Tab. 10 Molwärmen der Äthanol-Cyclohexan-Mischung

$x_{Äthanol} = 0{,}0604$

t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad		
	c_σ	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E
20	37,85	37,85	36,22	1,63	158,4	151,6	6,8
25	38,48	38,49	36,67	1,82	161,1	153,5	7,6
30	39,10	39,11	37,12	1,99	163,7	155,4	8,3
35	39,71	39,72	37,58	2,14	166,3	157,3	9,0
40	40,31	40,33	38,05	2,28	168,8	159,3	9,5
45	40,91	40,93	38,53	2,40	171,3	161,3	10,0
50	41,50	41,52	39,02	2,50	173,8	163,3	10,5
55	42,07	42,10	39,52	2,58	176,2	165,4	10,8
60	42,66	42,70	40,03	2,67	178,7	167,5	11,2
65	43,24	43,28	40,55	2,73	181,1	169,7	11,4
70	43,81	43,86	41,08	2,78	183,6	171,9	11,7

$x_{Äthanol} = 0{,}2037$

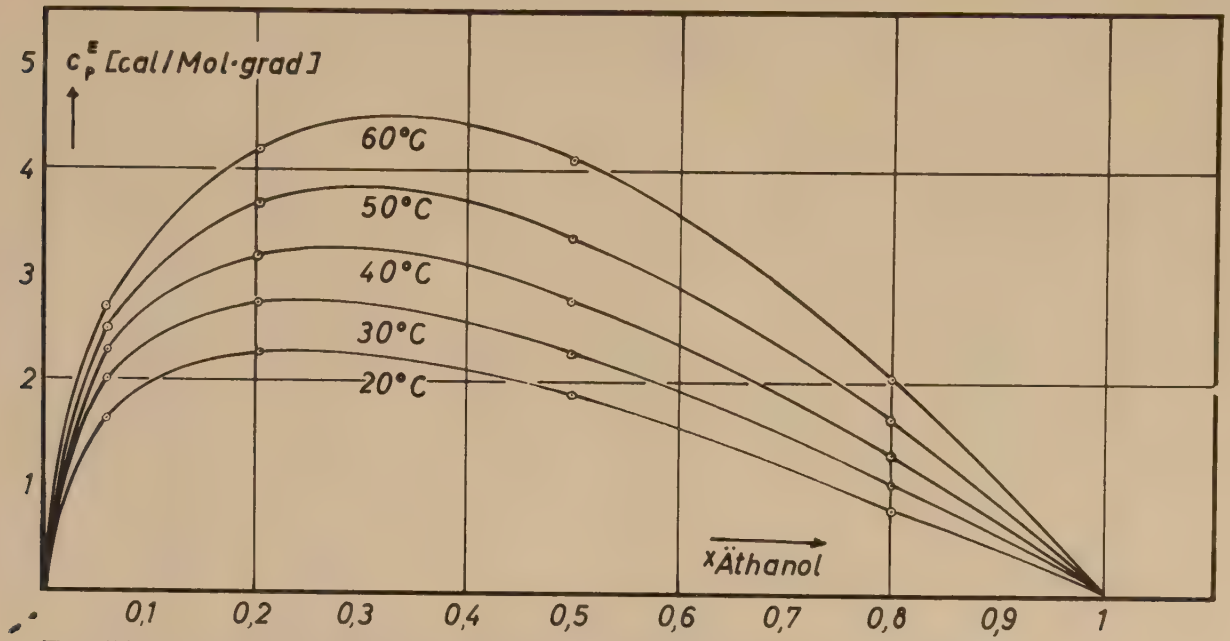
t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad		
	c_σ	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E
20	36,96	36,97	34,71	2,26	154,7	145,2	9,5
25	37,63	37,64	35,15	2,49	157,5	147,1	10,4
30	38,32	38,33	35,61	2,72	160,4	149,0	11,4
35	39,02	39,03	36,08	2,95	163,3	151,0	12,3
40	39,74	39,75	36,56	3,19	166,4	153,0	13,4
45	40,47	40,49	37,06	3,43	169,5	155,1	14,4
50	41,22	41,24	37,56	3,68	172,6	157,2	15,4
55	41,99	42,02	38,08	3,94	175,9	159,4	16,5
60	42,77	42,81	38,61	4,20	179,2	161,6	17,6
65	43,57	43,61	39,14	4,47	182,5.	163,8	18,7
70	44,38	44,43	39,70	4,73	186,0	166,2	19,8

$x_{Äthanol} = 0{,}4991$

t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad		
	c_σ	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E
20	33,44	33,45	31,58	1,87	140,0	132,2	7,8
25	34,08	34,09	32,03	2,06	142,7	134,1	8,6
30	34,76	34,77	32,51	2,26	145,5	136,0	9,5
35	35,48	35,49	32,99	2,50	148,6	138,1	10,5
40	36,25	36,26	33,49	2,77	151,8	140,2	11,6
45	37,06	37,07	34,01	3,06	155,2	142,4	12,8
50	37,91	37,93	34,55	3,38	158,7	144,6	14,1
55	38,80	38,82	35,10	3,72	162,5	146,9	15,6
60	39,73	39,76	35,66	4,10	166,4	149,3	17,1
65	40,70	40,74	36,25	4,49	170,5	151,7	18,8
70	41,72	41,77	36,85	4,92	174,8	154,2	20,6

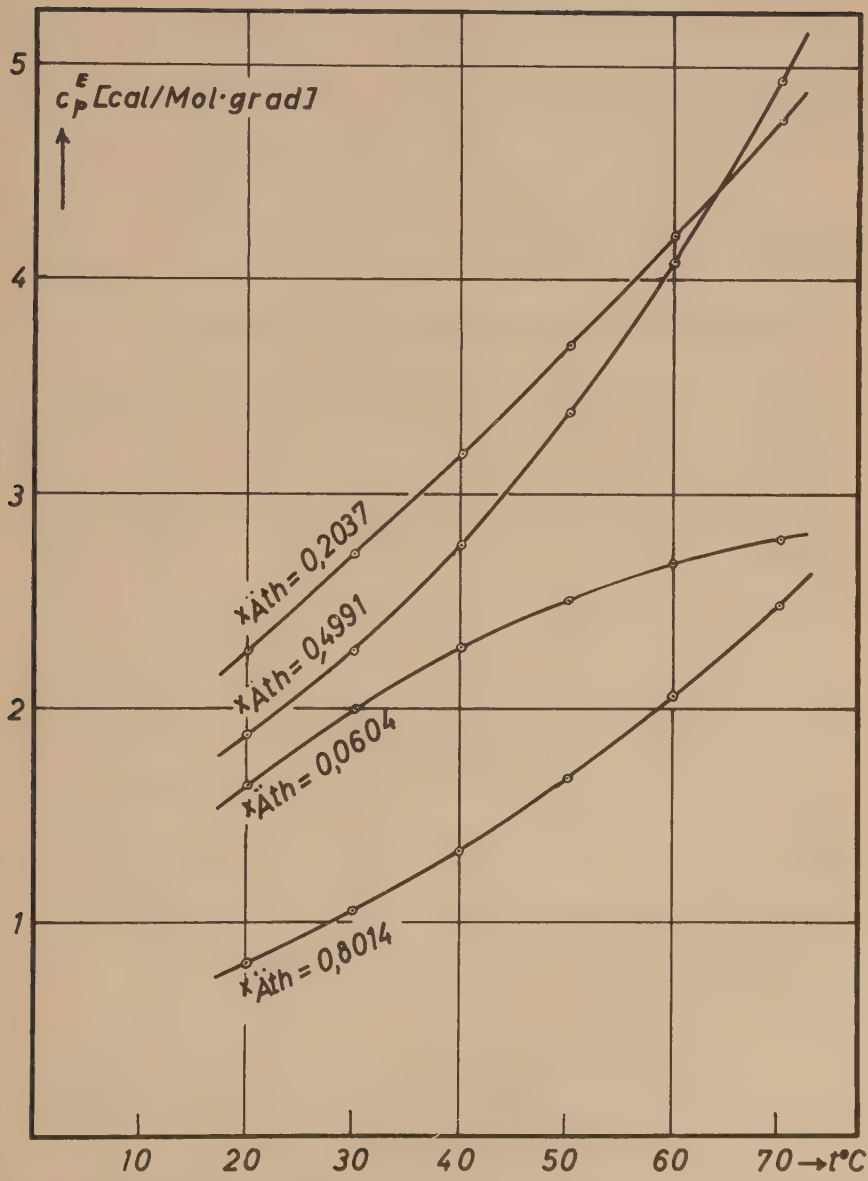
$x_{Äthanol} = 0,8014$

t °C	cal / Mol · grad				J (abs.) / Mol · grad		
	c_σ	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E	c_p	c_p^{ideal}	c_p^E
20	29,17	29,17	28,38	0,79	122,1	118,8	3,3
25	29,75	29,75	28,84	0,91	124,5	120,7	3,8
30	30,36	30,37	29,33	1,04	127,1	122,7	4,4
35	31,00	31,01	29,83	1,18	129,8	124,8	5,0
40	31,68	31,69	30,36	1,33	132,6	127,0	5,6
45	32,39	32,40	30,90	1,50	135,6	129,3	6,3
50	33,12	33,14	31,47	1,67	138,7	131,7	7,0
55	33,89	33,91	32,05	1,86	141,9	134,1	7,8
60	34,69	34,71	32,66	2,05	145,3	136,7	8,6
65	35,52	35,55	33,29	2,26	148,8	139,3	9,5
70	36,37	36,41	33,93	2,48	152,4	142,0	10,4



Zusätzliche Molwärmen des Systems Äthanol–Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs

Abb.11



Zusätzliche Molwärmen im System Äthanol – Cyclohexan als Funktion der Temperatur

Abb. 12

Die Temperaturabhängigkeit der c_p^E - Werte wird auch in diesem System durch quadratische Gleichungen wiedergegeben. Die Koeffizienten a_i der Gleichung

$$c_p^E = a_o + a_1(t - 20) + a_2(t - 20)^2$$

sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Koeffizienten des Systems Äthanol-Cyclohexan

$x_{Äthanol}$	a_o(cal/Mol·grad)	a_1(cal/Mol·grad^2)	a_2(cal/Mol·grad^3)
0,0604	1,635	$3{,}805 \cdot 10^{-2}$	$-3{,}032 \cdot 10^{-4}$
0,2037	2,262	$4{,}425 \cdot 10^{-2}$	$1{,}048 \cdot 10^{-4}$
0,4991	1,869	$3{,}408 \cdot 10^{-2}$	$5{,}390 \cdot 10^{-4}$
0,8014	0,793	$2{,}266 \cdot 10^{-2}$	$2{,}200 \cdot 10^{-4}$

Der mittlere Fehler der zusätzlichen Molwärmen im System Äthanol-Cyclohexan beträgt ± 0,03 cal/Mol·grad. Zur Kontrolle werden die von C. Podder [2] auch für dieses System gemessenen Mischungsenthalpien herangezogen. Die Umrechnung der für $x_{Äthanol} = 0{,}0520$ bei 20 °C kalorimetrisch bestimmten Mischungsenthalpie ($\Delta\bar{H}_{20}$ = 48,8 cal/Mol ± 1 %) auf 40 °C ergibt

$$\Delta\bar{H}_{40}^{ber.} = 86{,}5 \text{ cal/Mol} \pm 1\ \%\ ,$$

während durch direkte kalorimetrische Messung

$$\Delta\bar{H}_{40}^{gem.} = 88{,}3 \text{ cal/Mol} \pm 1\ \%$$

erhalten wurde. Die Abweichung liegt im angegebenen Fehlerbereich.

Mit den experimentellen Ergebnissen lassen sich die thermodynamischen Funktionen $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{G}^E$ und $\Delta\bar{S}^E$ der Äthanol-Cyclohexan-Mischungen angeben. Die von C. Podder [2] bei 20 °C gemessenen Mischungsenthalpien wurden mit Hilfe der c_p^E - Werte auf 30 °C, 40 °C und 60 °C umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 und Abbildung 13 wiedergegeben.

Tabelle 11

Mischungsenthalpie des Systems Äthanol-Cyclohexan

cal / Mol

$x_{Äthanol}$	$\Delta\bar{H}_{20}^{gem.}$	$\Delta\bar{H}_{30}^{ber.}$	$\Delta\bar{H}_{40}^{ber.}$	$\Delta\bar{H}_{60}^{ber.}$
0,0604	52,3	70,5	91,9	141,7
0,2037	99,1	124,0	153,5	227,2
0,4991	127,5	148,1	173,1	241,0
0,8014	81,6	90,7	102,6	136,2
mittlerer rel.Fehler	± 1 %	± 1 %	± 1 %	± 1 %

$\Delta\bar{H}_t$ = Mischungsenthalpie bei t °C

Die molare zusätzliche Gibbssche Energie zwischen 30 °C und 60 °C kennt man auch hier wieder aus Dampfdruckmessungen von R. Rothe [1] und G. Maass [33]. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurden auch für

dieses System die $\frac{\Delta \bar{G}^E_{gem.}}{T}$ - Werte durch eine Kurve von vorgegebener Steigung $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta \bar{G}^E}{T}\right) = -\frac{\Delta \bar{H}}{T^2}$ approximiert. Man erhält so die in Tabelle 12 zusammengestellten Werte $\Delta \bar{G}^E_{ber.}$ und $-T\Delta \bar{S}^E_{ber.}$.

Tab. 12 Die thermodynamischen Funktionen $\Delta \bar{G}^E$ und $-T\Delta \bar{S}^E$ des Systems Äthanol-Cyclohexan

	t = 20 °C		t = 30 °C	
	cal/Mol		cal/Mol	
$x_{Äthanol}$	$\Delta \bar{G}^E_{ber.}$	$-T\Delta \bar{S}^E_{ber.}$	$\Delta \bar{G}^E_{ber.}$	$-T\Delta \bar{S}^E_{ber.}$
0,0604	105,2	52,9	106,7	36,2
0,2037	248,0	148,9	252,7	128,7
0,4991	323,3	195,8	329,6	181,5
0,8014	205,0	123,4	209,1	118,4

	t = 40 °C		t = 60 °C	
	cal/Mol		cal/Mol	
$x_{Äthanol}$	$\Delta \bar{G}^E_{ber.}$	$-T\Delta \bar{S}^E_{ber.}$	$\Delta \bar{G}^E_{ber.}$	$-T\Delta \bar{S}^E_{ber.}$
0,0604	107,6	15,7	107,1	-34,6
0,2037	256,5	103,0	260,9	33,7
0,4991	335,2	162,1	343,6	102,6
0,8014	212,8	110,2	218,9	82,7

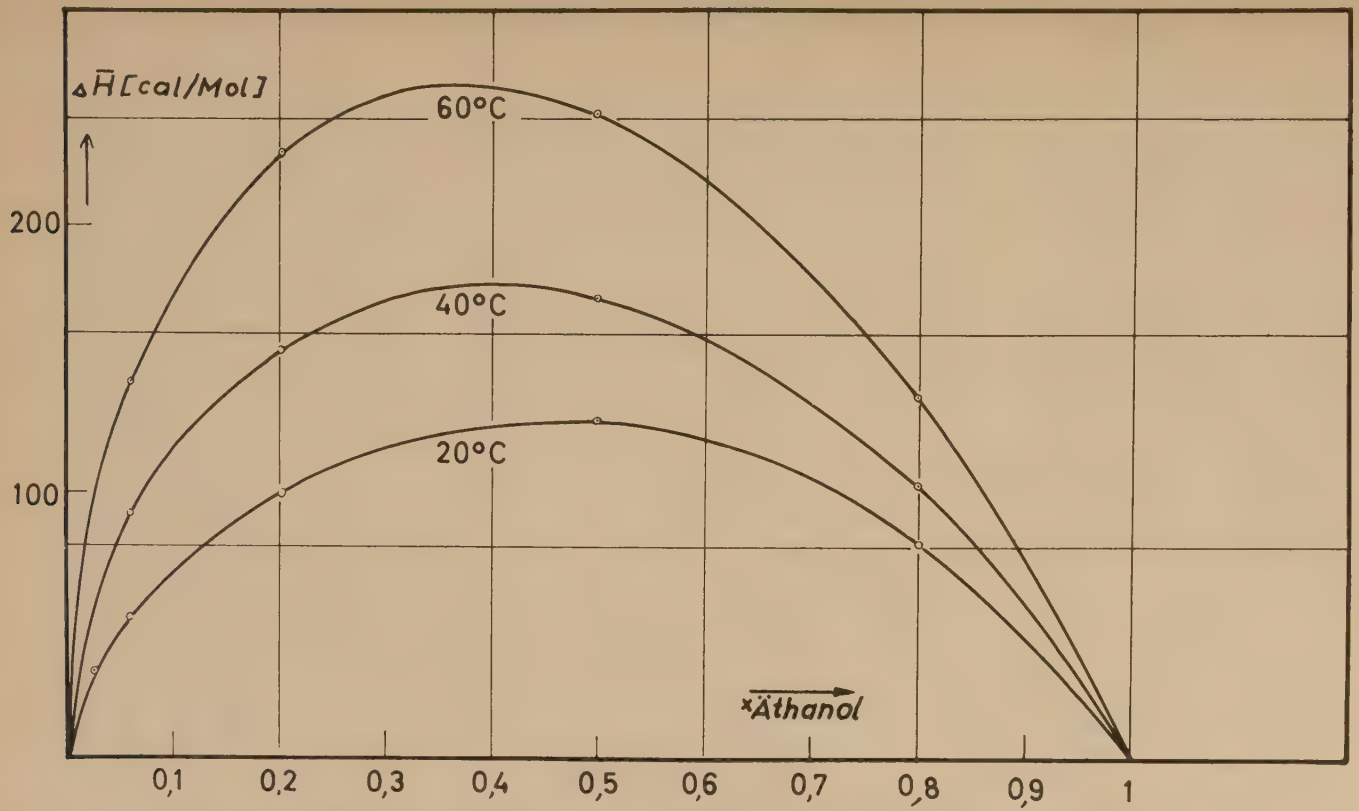
Die Funktionen $\Delta\bar{H}_{ber.}$, $\Delta\bar{G}^{E}_{ber.}$ und $-T\Delta\bar{S}^{E}_{ber.}$ sind für 60 °C in Abbildung 14 dargestellt.

Zur Kontrolle der Verdampfungsgleichgewichte bringt Tabelle 13 eine Gegenüberstellung der experimentellen Daten $\Delta\bar{G}^{E}_{gem.}$ und der bei vorgegebener, kalorimetrisch bestimmter Steigung errechneten Werte $\Delta\bar{G}^{E}_{ber.}$

Tab. 13 Zusätzliche Gibbssche Energie des Systems Äthanol-Cyclohexan

	t = 30 °C		t = 40 °C		t = 60 °C	
	cal/Mol		cal/Mol		cal/Mol	
$x_{Äthanol}$	$\Delta\bar{G}^{E}_{gem.}$	$\Delta\bar{G}^{E}_{ber.}$	$\Delta\bar{G}^{E}_{gem.}$	$\Delta\bar{G}^{E}_{ber.}$	$\Delta\bar{G}^{E}_{gem.}$	$\Delta\bar{G}^{E}_{ber.}$
0,0604	105,9	106,7	107,8	107,6	107,6	107,1
0,2037	253,3	252,7	256,7	256,5	260,0	260,9
0,4991	330,0	329,6	336,5	335,2	342,0	343,6
0,8014	208,5	209,1	214,0	212,8	218,2	218,9

Aus der Approximation folgt für $\Delta\bar{G}^{E}$ im System Äthanol-Cyclohexan ein mittlerer Fehler von $\Delta(\Delta\bar{G}^{E}) = \pm 0{,}7$ cal/Mol. Für $-T\Delta\bar{S}^{E}$ ergibt sich daraus ein mittlerer Fehler von $\Delta(-T\Delta\bar{S}^{E}) = \pm 1{,}2$ cal/Mol.



Mischungsenthalpie des Systems Äthanol – Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs

Abb. 13

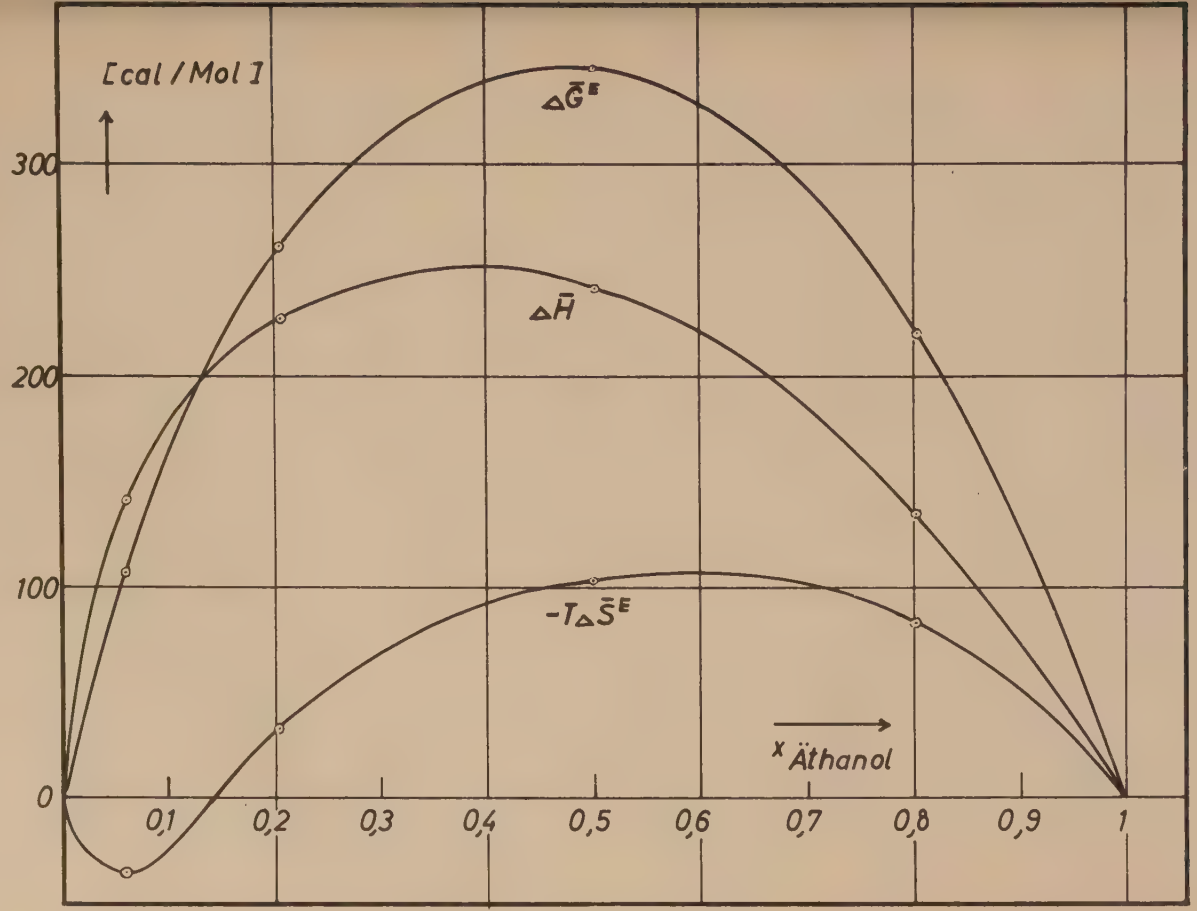


Abb. 14

Thermodynamische Funktionen des Systems Äthanol – Cyclohexan für 60°C

Die Systeme Äthanol-n-Heptan und Äthanol-Cyclohexan zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Sie sind charakterisiert (Abb. 10 und 14) durch

a) positive Mischungsenthalpie mit einem Maximum auf der Kohlenwasserstoffseite

b) negative Zusatzentropie mit einem Minimum auf der Alkoholseite

c) positive zusätzliche Gibbssche Energie, die als Funktion vom Molenbruch nahezu symmetrisch verläuft

d) positive Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpie und der zusätzlichen Molwärmen

e) positiven Volumeneffekt (Abschnitt 4).

Die relativ hohe, positive Mischungswärme ist ein Maß für die Arbeit, die beim Mischen von unpolaren Substanzen mit Alkohol gegen die Anziehungskräfte der Wasserstoffbrücken zu leisten ist. Bei kleinen Alkoholkonzentrationen ist zur Herstellung der Mischung mehr Energie nötig. Die Alkoholassoziate müssen aufgelöst und die einzelnen Moleküle völlig voneinander entfernt werden. Im alkoholreichen Konzentrationsgebiet dagegen bleibt die Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken weitgehend erhalten, und die Kohlenwasserstoffmoleküle brauchen nur dem Alkoholmolekülverband zugefügt zu werden. Dies erklärt den zur Kohlenwasserstoffseite verschobenen unsymmetrischen Verlauf der Mischungsenthalpien und zusätzlichen Molwärmen. Temperatursteigerung wirkt der Anziehung zwischen den OH-Gruppen entgegen und äußert

sich in positiver Temperaturabhängigkeit von $\Delta\bar{H}$ und c_p^E.

Die positiven Werte der molaren Zusatzentropie bei sehr kleinen Alkoholkonzentrationen geben die zusätzliche Unordnung wieder, die durch die Entkopplung der Alkoholmoleküle entsteht. Mit wachsender Alkoholkonzentration nimmt $\Delta\bar{S}^E$ ab und wird negativ, da nun die verbleibenden Wasserstoffbrückenbindungen der Mischung eine größere Ordnung auferlegen.

Verminderung der Anziehung zwischen den OH-Gruppen führt bei beiden Systemen zu positivem Volumeneffekt.

4. Dichtemessungen

Zur Berechnung der Molwärmen c_σ und c_p benötigt man die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten. Sie werden aus der Temperaturabhängigkeit der Dichten ermittelt. Bei hinreichender Genauigkeit der Dichten und Konzentrationen läßt sich daraus gleichzeitig der Volumeneffekt der Mischungen

$$\Delta\bar{v} = \bar{v}_M - x_1\bar{v}_1^\circ - x_2\bar{v}_2^\circ$$

angeben.

Im System Äthanol-n-Heptan liegen Dichtemessungen von Smith und Stoops [11] vor. Sie wurden für eine Konzentration nachgeprüft und konnten zur Berechnung der Korrekturen verwendet werden. Die Dichten im System Äthanol-Cyclohexan waren zu messen.

4.1 Meßmethode

Das Pyknometer zur Bestimmung der Dichten ist ein Glaskölbchen von 20 ml Inhalt mit einer Kapillare von etwa 2 mm Durchmesser. Die Kapillare trägt Strichmarken und kann mit einer Schliffkappe verschlossen werden. Die Substanzen werden unter Stickstoffatmosphäre mit Injektionsspritzen eingefüllt und mit einer Analysenwaage (Firma Sartorius) auf $\pm$ 0,2 mg eingewogen. An der Einwaage wird eine Auftriebskorrektur [3] angebracht. Das gefüllte Pyknometer bringt man in einen Wasserthermo-

staten (25 l fassendes Glasgefäß), dessen Temperatur sich bei günstig gewählter Heizleistung über ein Kontaktthermometer und ein elektronisches Relais auf ± 0,01 °C des gewünschten Wertes einregulieren läßt. Die Temperatur des Wasserbades bestimmt man mit einem von der P.T.B. geeichten Platin-Widerstandsthermometer (amtliches Zeichen 47 PTB 58, angegebene Genauigkeit ± 0,01 °C). Sobald Temperaturausgleich im Pyknometer erreicht ist, wird in der Pyknometerkapillare der Abstand der Flüssigkeitssäule von einer Nullmarke mit einem Kathetometer auf ± 0,02 mm ausgemessen. Das Pyknometervolumen bis zur Nullmarke, der mittlere Querschnitt der Kapillare und die Temperaturabhängigkeit des Pyknometervolumens waren durch Eichung mit bidestilliertem Wasser unter Verwendung der Dichtemessungen von M. Thiesen und Mitarbeitern [35] und P. Chappuis [36] vorher bestimmt worden:

Volumen bis zur Strichmarke 0,15 bei 20 °C: 20,7446 cm^3
Mittlerer Querschnitt der Kapillare: 3,045 mm^2
Volumenänderung pro 10 °C Temperaturerhöhung: 0,0055 cm^3

Bei der Herstellung der Mischungen bieten die Verwendung eines Mischgefäßes mit enger Öffnung und das Einfüllen mit Injektionsspritzen größtmögliche Sicherheit gegen Verdampfungsverluste. Für eine genaue Konzentrationsangabe, wie sie die Berechnung des Volumeneffekts erfordert, sind nach H. Brandt [4] zwei Verdampfungskorrekturen anzubringen. Die eine berücksichtigt beim Füllen die vom Flüssigkeitsvolumen der zweiten Komponente

verdrängte Dampfmenge der ersten Komponente, die andere das sich über der Mischung einstellende Verdampfungsgleichgewicht.

4.2 Meßgenauigkeit

In die Messung der Dichte gehen folgende Fehler ein:

a) Einwaage: $\Delta m = \pm 0{,}2$ mg
b) Bestimmung des Volumens: $\Delta V = \pm 0{,}1$ mm^3
c) Eichung des Pyknometers: $\Delta V_E = \pm 0{,}1$ mm^3
d) Bestimmung der Konzentration: $\Delta x = \pm 2 \cdot 10^{-5}$
e) Temperaturmessung: $\Delta t = \pm 0{,}02$ °C

Bei der starken Temperaturabhängigkeit der Dichte organischer Flüssigkeiten ist die Ungenauigkeit der Temperatureinstellung die Hauptfehlerquelle. Die Konzentrationsabhängigkeit der Dichte ist von System zu System verschieden. Sie hängt von dem Unterschied in der Dichte der beiden Mischungskomponenten ab. Jedoch ist bei dem angegebenen Konzentrationsfehler, der nach der Beziehung

$$dx_1 = x_1 \cdot x_2 \left(\frac{d n_1}{n_1} - \frac{d n_2}{n_2} \right)$$

für den ungünstigsten Fall abgeschätzt wurde, die Konzentrationsabhängigkeit der Dichte vernachlässigbar. Der unter c) angegebene Fehler wurde aus den Eichmessungen als mittlerer Fehler des Eichvolumens ermittelt. Mit obiger Zusammenstellung liefert die Fehlerrechnung einen mittleren Gesamtfehler der Dichte von:

$$\Delta \varrho = \pm 2{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3.$$

Für den Ausdehnungskoeffizienten ergibt sich aus der

Unsicherheit der Dichte- und Temperaturmessung ein mittlerer Fehler von rund

$$\Delta\alpha = \pm 6 \cdot 10^{-6} \text{grad}^{-1}.$$

In den Volumeneffekt $\Delta\bar{v}$ gehen als fehlerbehaftete Größen die Konzentration der Mischung und die Dichten ein, woraus ein mittlerer Fehler von etwa

$$\Delta(\Delta\bar{V}) = \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{cm}^3/\text{Mol}$$

(System Äthanol-Cyclohexan) folgt.

4.3 Meßergebnisse

4.31 System Äthanol-n-Heptan

Die Dichte im System Äthanol-n-Heptan wurde für die Mischung $x_{\text{Äthanol}} = 0{,}51329$ bei 20 °C und 30 °C gemessen und der Ausdehnungskoeffizient berechnet. Es ergaben sich folgende Werte:

t °C	ϱ (g/cm^3)
20,01	0,71188
30,03	0,70295

$$\alpha_{25,02} = 1{,}260 \cdot 10^{-3} \text{grad}^{-1}$$

Im Vergleich dazu fanden Smith und Stoops [11]:

t °C	ϱ (g/cm^3)
20	0,7127
30	0,7037

$$\alpha_{25,00} = 1{,}271 \cdot 10^{-3} \text{grad}^{-1}$$

Ihre Meßwerte liegen um 0,1 % höher. Abweichungen von gleicher Größenordnung wurden auch für reines Äthanol

gefunden, was bei den Autoren auf eventuellen Wassergehalt des Äthanols schließen läßt. Da die Abweichungen jedoch systematisch sind, stimmen die errechneten Ausdehnungskoeffizienten recht gut überein und konnten zur Berechnung der Korrekturen benutzt werden.
Der Volumeneffekt des Systems Äthanol-n-Heptan ist positiv. Mit den für 20,01 °C gemessenen Dichten der reinen Komponenten

$$\rho_{\text{Heptan}} = 0{,}68371 \text{ g/cm}^3$$
$$\rho_{\text{Äthanol}} = 0{,}78932 \text{ g/cm}^3$$

ergibt sich für die Mischung $x_{\text{Äthanol}} = 0{,}51329$ bei 20,01 °C ein Volumeneffekt von

$$\Delta\bar{v} = 0{,}435 \text{ cm}^3/\text{Mol}.$$

4.32 System Äthanol-Cyclohexan

4.321 Dichten

Die Dichten der reinen Komponenten und der Mischungen wurden in Intervallen von 10 °C gemessen. Die folgenden Tabellen und Abbildungen geben die Ergebnisse wieder. Für 30 °C liegen in diesem System Messungen von H. Harms [37] vor. Graphisch interpolierte Werte sind den Tabellen in Klammern beigefügt. Die Abweichungen sind z. T. größer als die angegebene Fehlergrenze und dürften bei H. Harms auf Verunreinigung und Gaslöslichkeit zurückzuführen sein. Am größten ist die Abweichung der Dichte für reines Cyclohexan, jedoch stimmen die eigenen Werte mit zuverlässigen Literaturwerten gut überein.

Tab. 14 Dichte von Cyclohexan

t °C	$\rho_{Cycloh.}$ (g/cm^3)	Lit. Werte
20,01	0,77853	20 °C: 0,77853[6]; 0,77851[9]
30,03	0,76902	30 °C: (0,76881)[37]; 0,76912[38]
40,00	0,75953	
49,99	0,74988	
59,90	0,74011	

Tab. 15 Dichte von Äthanol

t °C	$\rho_{Äthanol}$ (g/cm^3)	Lit. Werte
20,01	0,78932	20 °C: 0,789313[15]; 0,78932[16]
30,03	0,78067	30 °C: (0,78078)[37]
40,00	0,77197	
49,99	0,76315	
59,90	0,75400	

Tab. 16 Dichte von Äthanol-Cyclohexan-Mischungen

	ρ_M in (g/cm^3)		
t °C	$x_{Äth.}$ = 0,20425	$x_{Äth.}$ = 0,49930	$x_{Äth.}$ = 0,79504
20,01	0,77675	0,77732	0,78127
30,03	0,76708 (0,76695)[37]	0,76786 (0,76779)[37]	0,77225 (0,77224)[37]
40,00	0,75735	0,75829	0,76314
49,99	0,74738	0,74843	0,75380
59,90	0,73723	0,73833	0,74421

4.322 Ausdehnungskoeffizienten

Aus den Dichten wurden die Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_p = \frac{1}{\bar{v}}\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T}\right)_p \qquad \text{mit} \qquad \bar{v} = \frac{M}{\rho}$$

berechnet. Sie sind in Abbildung 16 als Funktion der Konzentration und in Abbildung 17 als Funktion der Temperatur dargestellt.

Tab. 17 Ausdehnungskoeffizienten im System Äthanol-Cyclohexan

	$\alpha \cdot 10^3$ in $grad^{-1}$			
$x_{Äthanol}$	t=25,02 °C	t=35,02 °C	t=45,00 °C	t=54,95 °C
0,00000	1,226	1,245	1,280	1,323
0,20425	1,250	1,280	1,326	1,380
0,49930	1,222	1,258	1,310	1,371
0,79504	1,158	1,190	1,233	1,292
1,00000	1,100	1,125	1,163	1,217

4.323 Volumeneffekt

Die folgende Tabelle und die Abbildungen 18 und 19 geben den Volumeneffekt

$$\Delta\bar{v} = \bar{v}_M - x_1\bar{v}_1^{\circ} - x_2\bar{v}_2^{\circ}$$

der Äthanol-Cyclohexan-Mischungen wieder.

Tab. 18 Volumeneffekt im System Äthanol-Cyclohexan

$\Delta\bar{v}$ in (cm^3/Mol)

t °C	$x_{Äth.}$ = 0,20425	$x_{Äth.}$ = 0,49930	$x_{Äth.}$ = 0,79504
20,01	0,390	0,534	0,400
30,03	0,434 (0,428)[37]	0,575 (0,577)[37]	0,417 (0,418)[37]
40,00	0,489	0,628	0,441
49,99	0,559	0,702	0,475
59,90	0,637	0,785	0,510

Die in Klammern angegebenen Werte sind aus Messungen von H. Harms graphisch interpoliert.

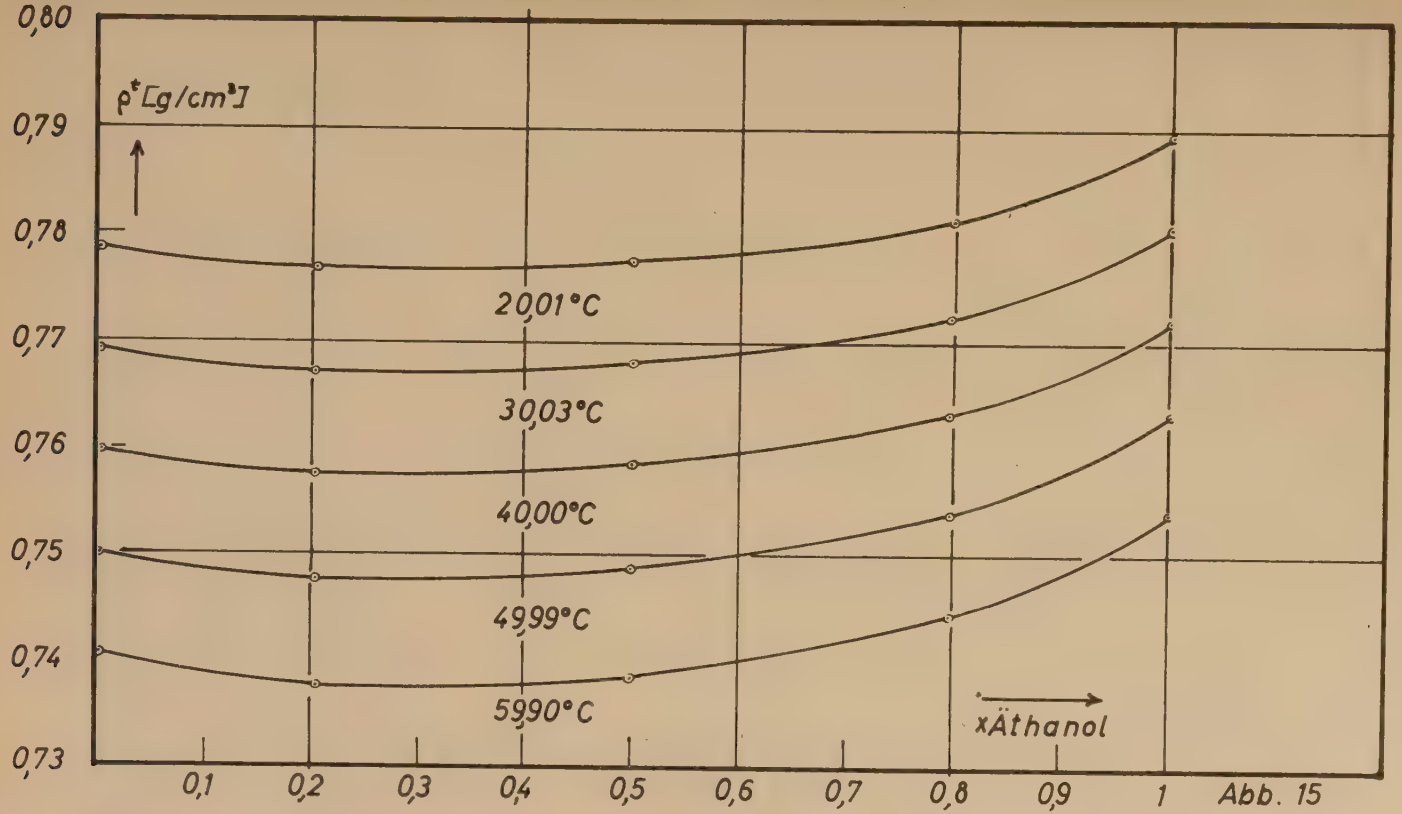
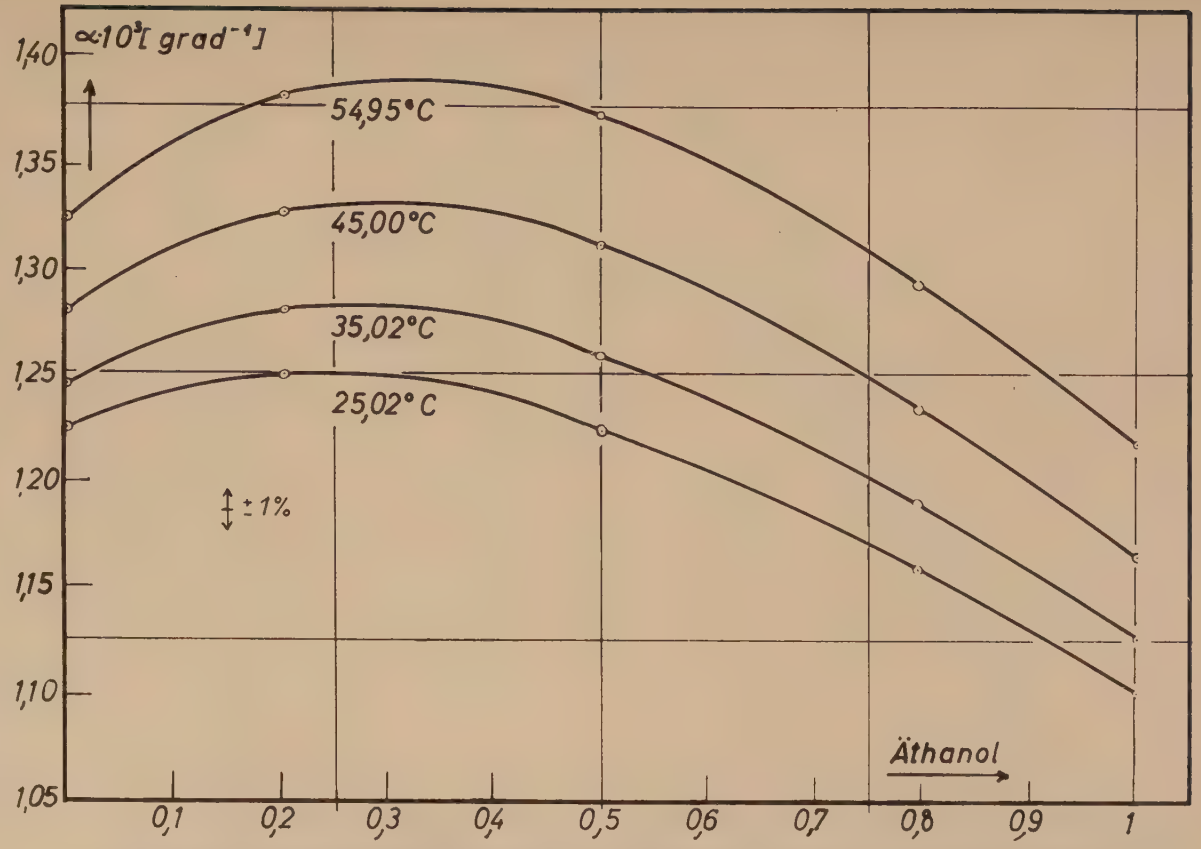


Abb. 15

Dichte ρ^t im System Äthanol–Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs



Ausdehnungskoeffizienten im System Äthanol - Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs

Abb. 16

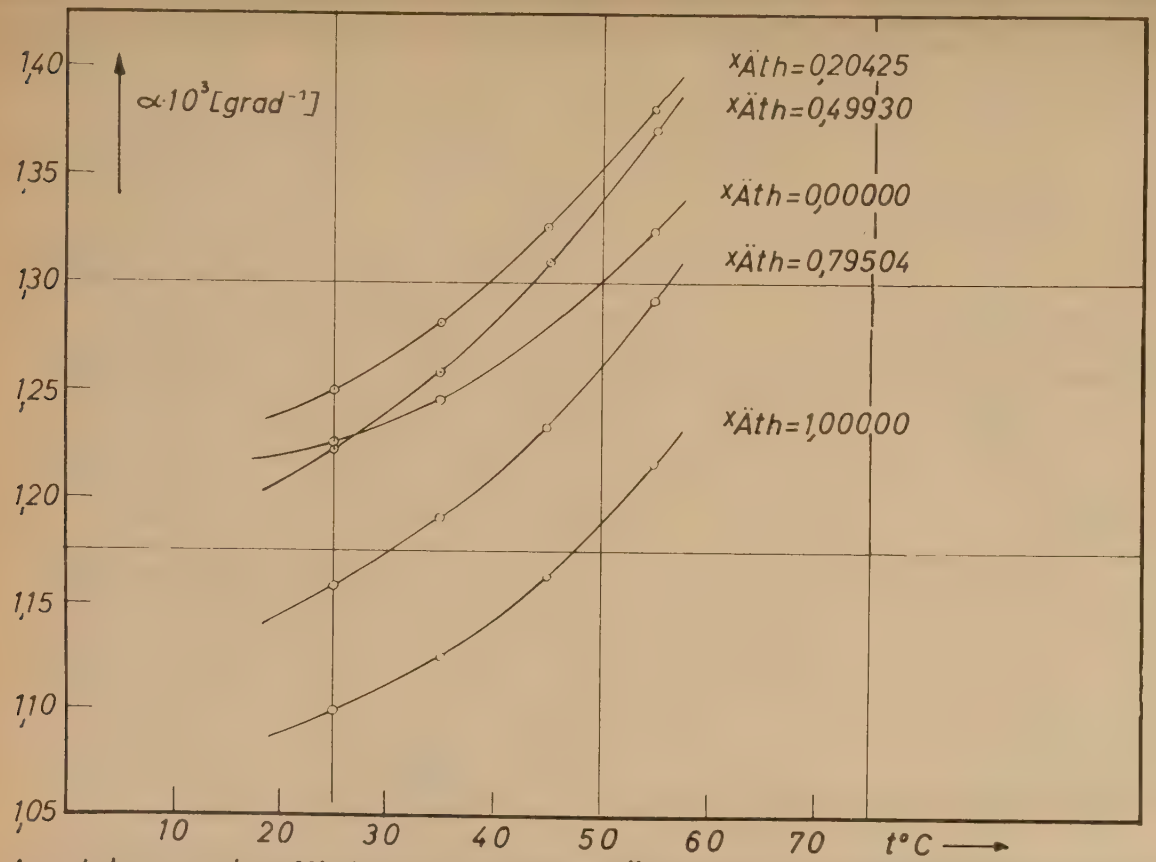


Abb. 17

Ausdehnungskoeffizient im System Äthanol–Cyclohexan als Funktion der Temperatur

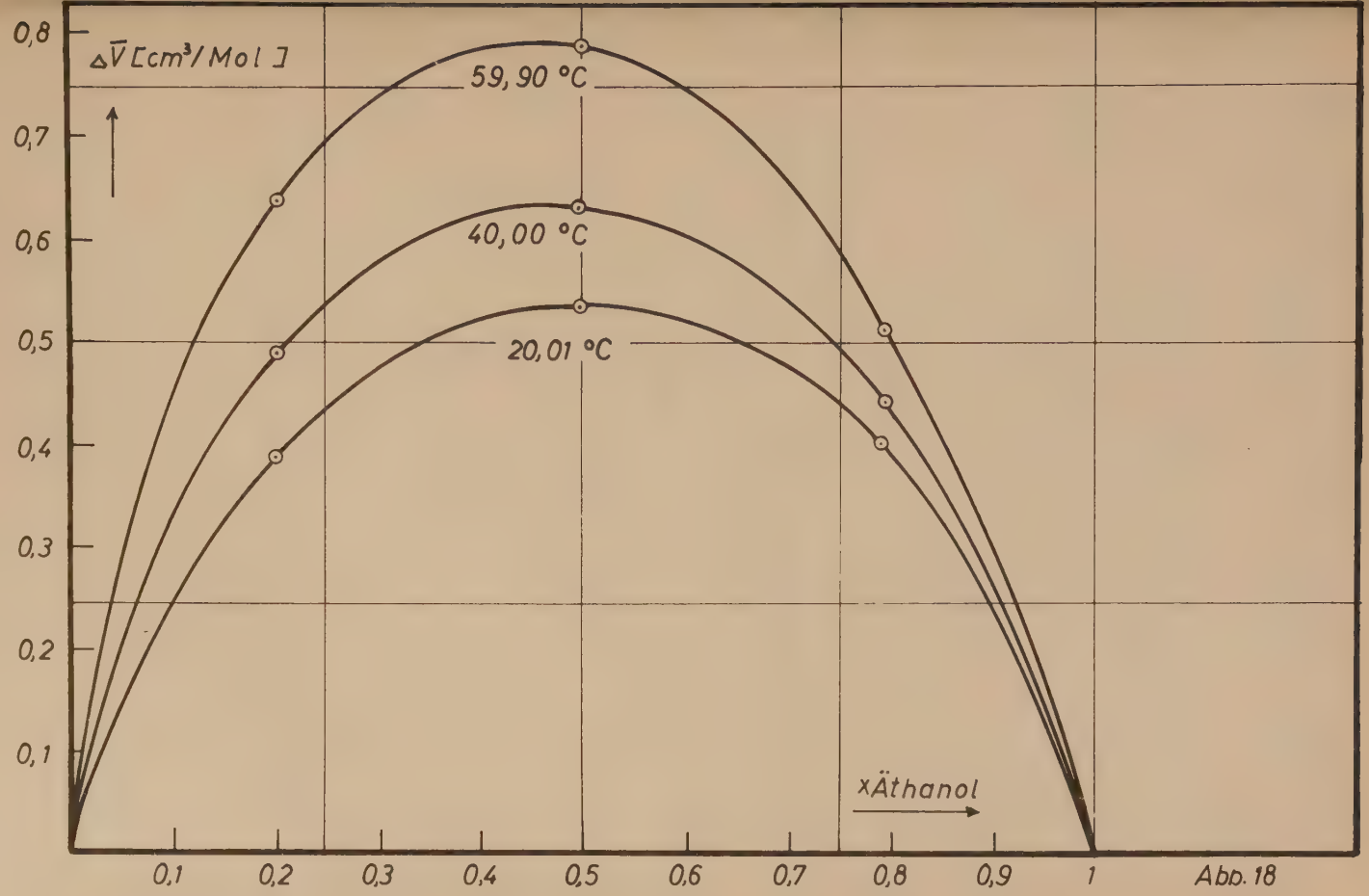


Abb. 18

Volumeneffekt im System Äthanol - Cyclohexan als Funktion des Molenbruchs

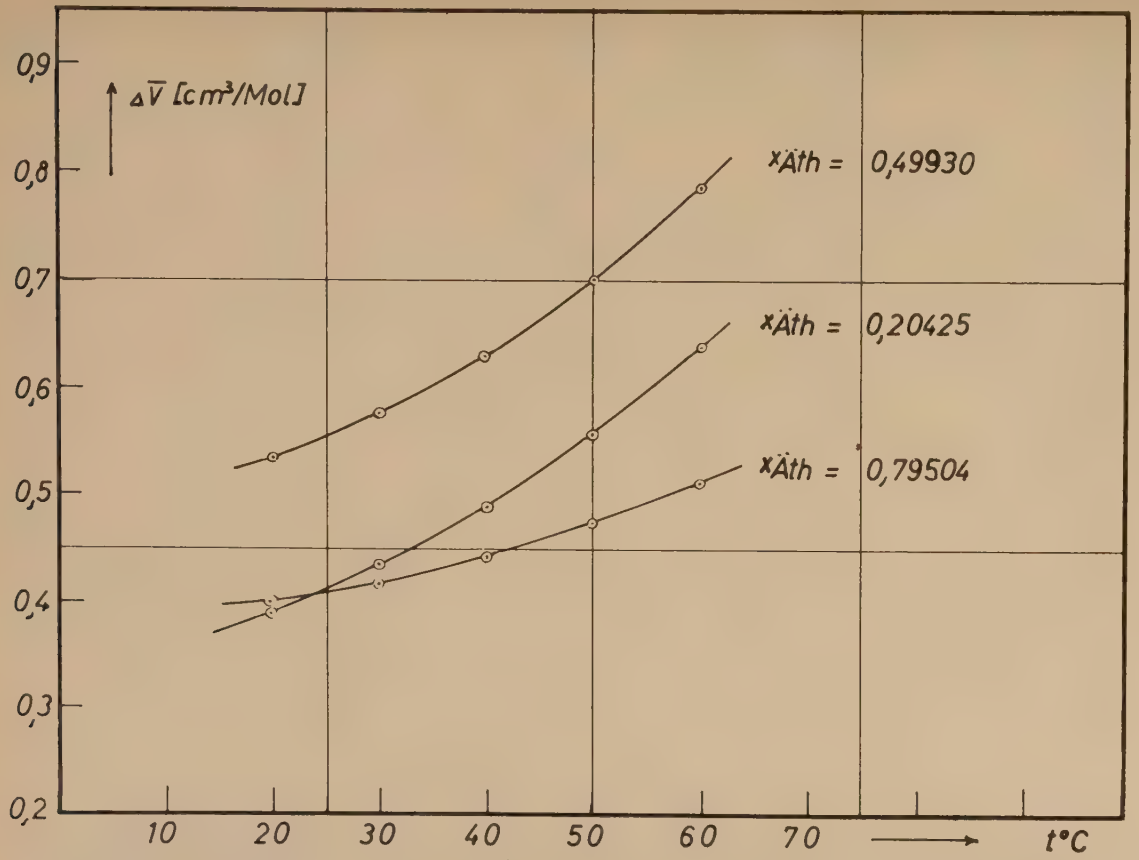


Abb.19

Volumeneffekt im System Äthanol- Cyclohexan als Funktion der Temperatur

5. Zusammenfassung

Es wird ein adiabatisches Kalorimeter zur Messung spezifischer Wärmen von Flüssigkeiten beschrieben, das im kontinuierlichen und diskontinuierlichen Aufheizverfahren arbeitet. Die mit der Apparatur erzielte Meßgenauigkeit der Molwärmen beträgt 0,1 %.

Die Molwärmen der binären Flüssigkeitsgemische Äthanol-n-Heptan und Äthanol-Cyclohexan wurden in Abhängigkeit vom Molenbruch bestimmt und daraus die zusätzlichen Molwärmen c_p^E der Mischungen ermittelt. Mit Hilfe der c_p^E - Werte konnten die aus Siedegleichgewichten erhaltenen Daten durch kalorimetrische Messungen kontrolliert werden.

Für das System Äthanol-Cyclohexan wurde die Dichte zwischen 20 °C und 60 °C gemessen und daraus der Volumeneffekt und die Ausdehnungskoeffizienten berechnet.

6. Literaturverzeichnis

1) R. Rothe, Dissertation, Göttingen 1958

2) C. Podder, Diplomarbeit, Göttingen 1960

3) H. Harms, Dichte flüssiger und fester Stoffe, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1941

4) H. Brandt, Dissertation, Göttingen 1955

5) B. J. Mair, A. R. Glasgow Jr., F. D. Rossini, J.Res.Nat.Bur.Stand, 26, (1941), 591

6) F. D. Rossini, B. J. Mair and A. J. Streiff, Hydrocarbons from Petroleum, Reinhold Publishing Corp. 1953

7) W. M. Smit, Purity Control by Thermal Analysis, Elsevier Publishing Comp. Amsterdam 1957

8) A. Weißberger, E. S. Proskauer and J. A. Riddick, Technique of Organic Chemistry, Vol. VII, Interscience Publishers, Inc., New York 1955

9) A. F. Forziati, A. R. Glasgow, C. B. Willingham and F. D. Rossini, J.Res.Nat.Bur.Standards, 36, (1946), 129

10) D. B. Brooks, F. L. Howard and H. C. Crafton, J.Res.Nat.Bur.Standards, 24, (1940), 33

11) C. P. Smith, W. N. Stoops, J.Am.Chem.Soc.51,(1929),3312

12) D. L. Pollock, A. R. Colett, L. Lazzel, J.Phys.Chem. 50, (1946), 23

13) C. P. Smyth and E. W. Engel J.Am.Chem.Soc. 51, (1929), 2646

14) D. B. Brooks, J.Res.Nat.Bur.Standards 21, (1938), 847

15) C. N. Riiber, Z.Elektrochem.29, (1923), 334

16) Nat.Bur.Standards Circ.No.19, Standard Density and Volumetric Tables, 6th ed. Washington Government Printing Office 1924

17) L. Solana and E. Moles Anales soc.espan.fis.quim., 30, (1932), 886

18) J. M. Sturtevant in A. Weißberger, Technique of Organic Chemistry, Vol. I, 1 Interscience Publishers, N. Y. 731, (1949)

19) U. Onken, Dissertation, Göttingen 1958

20) F. X. Eder, Moderne Meßmethoden der Physik, Teil 2, Deutscher Verlag der Wissenschaften

21) Ostwaldt-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, Akad. Verlagsgesellschaft Leipzig 1925

22) F. Kohlrausch, Praktische Physik, Bd. 2, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart 1956

23) W. Opelt, Kleines Handbuch technischer Regelvorgänge, Verlag Chemie GmbH, 1954

24) F. W. Schwab and E. R. Smith, J.Res.Nat.Bur.Stand. 34, (1945), 360

25) J. S. Rowlinson, Liquid and Liquid Mixtures, Butterworths Scientific Publications 1959

26) G. Oliver, M. Eaton and H. Huffman, J.Am.Chem.Soc. 70, 2 (1948), 1502

27) K. Denbigh, The Principles of Chemical Equilibrium, University Press, Cambridge, p.216

28) A. F. Forziati, W. R. Norris and F. D. Rossini, J.Res.Nat.Bur.Stand. 43, (1949), 555

29) C. B. Willingham, W. J. Taylor, J. M. Pignocco and F. D. Rossini, J.Res.Nat.Bur.Stand., 35, (1945), 219

30) E. Cohen und J. S. Buij, Z.phys.Chem., B 35, (1937), 271

31) D. C. Ginnings and G. T. Furukawa, J.Am.Chem.Soc. 75, (1953), 522

32) K. K. Kelley, J.Am.Chem.Soc. 51, (1929), 779

33) G. Maass, Diplomarbeit, Göttingen 1960

34) R. Ruehrwein and H. M. Huffman, J.Am.Chem.Soc. 65, 2 (1943), 1620

35) M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst, Wiss. Abh. P.T.R. 3, (1900), 68

36) P. Chappuis, Trav.Bur. Int. 13, (1904)

37) H. Harms, Z.phys.Chem. B 53, (1943), 280

38) G. Scatchard, S. C. Wood and J. M. Mochel, J.Phys.Chem. 43, (1939), 119

Lebenslauf

Am 25. Juni 1933 wurde ich, Irene Klesper, als Tochter des Kaufmanns Richard Klesper und seiner Ehefrau Maria geb. Rauscher in Fulda geboren.

Von Ostern 1939 bis Ostern 1943 besuchte ich die Volksschule und anschließend bis Herbst 1944 die Oberschule in Fulda. Als nach dem Zusammenbruch diese Schule aufgelöst wurde, besuchte ich ab Herbst 1945 das wiedereröffnete Realgymnasium am Institut der Englischen Fräulein in Fulda und legte dort am 25. Februar 1953 die Reifeprüfung ab.

Mein Studium in Mathematik und Physik begann ich im Sommersemester 1953 an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt a.M. und setzte es nach zwei Semestern an der Georg-August-Universität in Göttingen fort. Dort legte ich im Sommersemester 1956 das Zwischenexamen in Mathematik und Physik ab. Im Sommersemester 1957 bestand ich den A-Teil der Prüfung für das Lehramt an höheren Schulen in Philosophie und Erziehungswissenschaften und im Wintersemester 1958/59 den B-Teil in Mathematik und Physik. Das Thema meiner Staatsexamensarbeit war "Anwendung der Matrizenschreibweise in der Theorie der linearen Differentialgleichungen mit Stellen der Bestimmtheit".

Im Wintersemester 1959/60 begann ich mit der vorliegenden Arbeit am Institut für physikalische Chemie unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Jost.

Im Laufe des Studiums hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren Deuring, Flammersfeld, Hilsch, Hund, Jost, Lyra, Siegel und C. Wagner.

Druck: SEIDEL & HAUS · Fulda · Rhabanusstraße 5 · Tel. 3557